

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

для студентів напрямів підготовки:

- 6.030510 – «Товарознавство і торговельне підприємництво»,
6.070106 – «Автомобільний транспорт»,
6.051801 – «Деревооброблювальні технології»,
6.091302 – «Метрологія та вимірювальна техніка»

Обговорено і рекомендовано
на засіданні кафедри
харчових технологій, хімії і БЖД
Протокол № 3
від 06.12. 2012 р.

Чернігів ЧДТУ 2012

Неорганічна хімія. Конспект лекцій для студентів напрямів підготовки:
6.030510 – «Товарознавство і торговельне підприємництво», 6.070106 –
«Автомобільний транспорт», 6.051801 – «Деревооброблювальні технології»,
6.091302 – «Метрологія та вимірювальна техніка».– Чернігів: ЧДТУ, 2012.–
191 с.

Укладачі: БУЯЛЬСЬКА НАТАЛІЯ ПАВЛІВНА, кандидат технічних наук,
доцент
ЧЕЛЯБІЄВА ВІКТОРІЯ МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук,
доцент
ГУМЕНЮК ОКСАНА ЛЕОНІДІВНА, кандидат хімічних наук,
доцент

Відповідальний за випуск: СИЗА ОЛЬГА ІЛЛІВНА, завідувач кафедри харчових технологій, хімії і БЖД, доктор технічних наук, професор

Рецензент: ГРУЗНОВА СВІТЛАНА ВІКТОРІВНА, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Чернігівського національного педагогічного університету ім. Т.Г. Шевченка

Вступ	7
1 Гідроген	8
1.1 Загальна характеристика.....	8
1.2 Знаходження у природі.....	8
1.3 Фізичні властивості.....	8
1.4 Хімічні властивості.....	9
1.5 Методи добування.....	9
1.6 Сполуки Гідрогену.....	10
1.7 Застосування.....	10
1.8 Біологічна роль та токсикологія.....	11
2 р-елементи VII А групи	13
2.1 Загальна характеристика елементів VII А групи.....	13
2.2 Знаходження у природі.....	13
2.3 Фізичні властивості.....	14
2.4 Методи добування.....	14
2.5 Хімічні властивості елементів VII А групи.....	15
2.6 Сполуки галогенів.....	16
2.7 Використання.....	20
2.8 Біологічна роль та токсикологія.....	20
3 р-елементи VI А групи	24
3.1 Загальна характеристика елементів VI А групи.....	24
3.2 Знаходження у природі.....	25
3.3 Фізичні властивості та алотропія.....	25
3.4 Методи добування простих речовин.....	26
3.5 Хімічні властивості Оксигену та його сполук.....	27
3.6 Хімічні властивості сірки, селену телуру та полонію.....	29
3.7 Оксигеновмісні сполуки халькогенів.....	31
3.8 Використання.....	33
3.9 Біологічна роль та токсикологія.....	36
4 р-елементи V А	38
4.1 Загальна характеристика елементів V А групи.....	38
4.2 Знаходження у природі.....	39
4.3 Фізичні властивості та алотропія.....	39
4.4 Способи добування простих речовин.....	40
4.5 Хімічні властивості простих сполук.....	41
4.6 Водневі сполуки елементів V А групи.....	42
4.7 Оксигеновмісні сполуки елементів V А групи.....	44
4.8 Використання.....	51
4.9 Біологічна роль та токсикологія.....	51
5 р-елементи IV А групи	56
5.1 Загальна характеристика елементів IV А групи.....	56
5.2 Знаходження у природі.....	57
5.3 Фізичні властивості та алотропія.....	58
5.4 Способи добування.....	59
5.5 Хімічні властивості простих сполук.....	60
5.6 Водневі сполуки елементів IV А групи.....	63
5.7 Оксигеновмісні сполуки елементів IV А групи.....	64
5.8 Застосування.....	68

5.9 Біологічна роль та токсикологія.....	72
6 p-елементи III A групи.....	74
6.1 Загальна характеристика елементів III A групи.....	74
6.2 Знаходження у природі.....	75
6.3 Фізичні властивості та алотропія.....	75
6.4 Способи добування.....	76
6.5 Хімічні властивості.....	77
6.6 Сполуки елементів III A групи.....	78
6.7 Застосування.....	81
6.8 Біологічна роль та токсикологія.....	84
7 Загальні властивості металів.....	86
7.1 Особливості будови атомів металів.....	86
7.2 Фізичні властивості металів.....	87
7.3 Хімічні властивості.....	88
7.4 Способи отримання металів.....	90
7.5 Сплави.....	92
8 s-елементи: лужні метали I A групи.....	94
8.1 Загальна характеристика елементів I A групи.....	94
8.2 Знаходження у природі.....	94
8.3 Фізичні властивості.....	94
8.4 Методи добування лужних металів.....	95
8.5 Хімічні властивості.....	95
8.6 Сполуки лужних металів.....	95
8.7 Застосування.....	96
8.8 Біологічна роль та токсикологія.....	96
9 s-елементи II A групи.....	100
9.1 Загальна характеристика елементів II A групи.....	100
9.2 Знаходження у природі.....	100
9.3 Фізичні властивості.....	101
9.4 Способи добування.....	101
9.5 Хімічні властивості.....	102
9.6 Сполуки елементів II A групи.....	103
9.7 Застосування.....	105
9.8 Біологічна роль та токсикологія.....	107
10 Основні закономірності хімії перехідних елементів.....	109
10.1 Особливості будови та властивостей d-елементів.....	109
10.2 Загальна характеристика сполук d-елементів.....	111
11 d-елементи I B групи.....	112
11.1 Загальна характеристика.....	112
11.2 Знаходження у природі.....	113
11.3 Фізичні властивості.....	113
11.4 Способи добування.....	113
11.5 Хімічні властивості.....	114
11.6 Сполуки елементів I B групи.....	116
11.7 Застосування.....	118
11.8 Біологічна роль та токсикологія.....	118
12 d-елементи II B групи.....	121
12.1 Загальна характеристика.....	121
12.2 Знаходження у природі.....	121
12.3 Фізичні властивості.....	122

12.4	Способи добування.....	123
12.5	Хімічні властивості.	124
12.6	Сполуки елементів II Б групи.....	125
12.7	Використання.....	125
12.8	Біологічна роль та токсикологія.....	128
13	d–елементи IV Б групи.....	128
13.1	Загальна характеристика.....	129
13.2	Знаходження у природі.....	129
13.3	Фізичні властивості та алотропія.....	129
13.4	Способи добування.....	129
13.5	Хімічні властивості.....	131
13.6	Сполуки елементів IV Б групи.....	132
13.7	Використання та токсикологія.	135
14	d–елементи V Б групи.....	135
14.1	Загальна характеристика.....	136
14.2	Знаходження у природі.....	136
14.3	Фізичні властивості.....	136
14.4	Способи добування.....	137
14.5	Хімічні властивості.....	138
14.6	Сполуки елементів V Б групи.....	141
14.7	Використання.....	141
14.8	Біологічна роль та токсикологія.	143
15	d–елементи VI Б групи.....	143
15.1	Загальна характеристика.	143
15.2	Знаходження у природі.	144
15.3	Фізичні властивості.	144
15.4	Способи добування.	145
15.5	Хімічні властивості.	146
15.6	Сполуки елементів VI Б групи.....	148
15.7	Використання.	149
15.8	Біологічна роль та токсикологія.....	151
16	d–елементи VII Б групи.....	151
16.1	Загальна характеристика.....	152
16.2	Знаходження у природі.....	153
16.3	Фізичні властивості.....	153
16.4	Способи добування.....	154
16.5	Хімічні властивості.....	154
16.6	Сполуки елементів VII Б групи.....	157
16.7	Застосування.....	159
16.8	Біологічна роль та токсикологія.....	160
17	d–елементи VIII Б групи.....	160
17.1	Загальна характеристика.....	161
17.2	Знаходження у природі.....	162
17.3	Фізичні властивості.....	162
17.4	Способи добування.....	164
17.5	Хімічні властивості простих речовин родини заліза.....	165
17.6	Хімічні властивості простих речовин родини платиноїдів.....	166
17.7	Сполуки елементів VIII Б групи.....	169
17.8	Використання.....	169
17.9	Біологічна роль та токсикологія.....	173
		173

18 Елементи III Б групи	178
18.1 Скандій та рідкісноземельні елементи.....	182
18.2 Актиній та актиноїди. Хімія трансуранових елементів.....	184
18.3 Застосування елементів III Б групи.....	186
18.4 Токсикологія.....	186
19 Елементи VIII А групи	186
19.1 Загальна характеристика.....	187
19.2 Знаходження у природі.....	187
19.3 Фізичні властивості.....	187
19.4 Способи добування.....	189
19.5 Хімічні властивості та сполуки інертних газів.....	190
19.6 Застосування.....	191
19.7 Токсикологія.....	
Рекомендована література	

Вступ

Неорганічна хімія вивчає хімічні елементи, їх прості та складні речовини (крім органічних сполук Карбону), а також закономірності перетворення цих речовин. На даний момент у світі налічується близько 400000 неорганічних речовин.

Історично назва *неорганічна хімія* походить від уявлення про частину хімії, яка займається дослідженням елементів, сполук, а також реакцій речовин, які не утворені живими істотами. Однак від часів синтезу сечовини з неорганічної сполуки ціанату амонію (NH_4OCN), який здійснив у 1828 році видатний німецький хімік Фрідріх Велер, стираються межі між речовинами неживої та живої природи, оскільки живі істоти продукують багато неорганічних речовин, а майже всі органічні сполуки можна синтезувати в лабораторії. Проте розподіл на різні галузі хімії є актуальним та потрібним як і раніше, оскільки механізми реакцій, структура речовин у неорганічній та органічній хімії розрізняються. Це дозволяє простіше систематизувати методи та способи дослідження у кожній із галузей.

Найважливіше завдання неорганічної хімії полягає в розробці та науковому обґрунтуванні способів створення нових матеріалів із потрібними для сучасної техніки властивостями. Теоретичним фундаментом неорганічної хімії є періодичний закон і заснована на ньому періодична система хімічних елементів.

У тексті лекцій знайшли відображення сучасні уявлення про будову речовин та їхні властивості. Особлива увага приділена встановленню зв'язків між будовою речовин та їх перетвореннями в неорганічних системах для різних елементів періодичної системи. У конспекті лекцій спочатку розглядається хімія Гідрогену та *p*-елементів головних підгруп VII – III груп періодичної системи Д.І. Менделєєва, потім наводиться загальна характеристика металів та розглядаються *s*-елементи IA та IIA груп, далі – властивості перехідних *d*- та *f*-елементів. Завершується конспект лекцій описанням хімічних властивостей інертних газів.

Кожний розділ починається із загальної характеристики підгрупи – аналізу електронної конфігурації, можливих ступенів окиснення та виявлення загальних закономірностей в зміні окисно-відновних та кислотно-основних властивостей сполук, потім наводиться характеристика простих речовин, сполук елементів даної групи. Детальна увага приділяється використанню речовин (яке систематизовано подане за галузями промисловості); біологічній ролі та токсикології. Закінчується кожний розділ переліком контрольних питань для самоперевірки, які допомагають студентам систематизувати та узагальнити набуті знання.

1 ГІДРОГЕН

План

- 1.1 Загальна характеристика.
- 1.2 Знаходження у природі.
- 1.3 Фізичні властивості.
- 1.4 Хімічні властивості.
- 1.5 Методи добування.
- 1.6 Сполуки Гідрогену.
- 1.7 Застосування.
- 1.8 Біологічна роль та токсикологія.

1.1 Загальна характеристика

Гідроген (*hydrogenium* – той, що народжує воду) ${}^1_1\text{H}$ $1s^1$ має унікальні властивості, які дозволяють розміщувати його в I A і VII A підгрупах періодичної системи елементів. Електронна конфігурація гідрогену $1s^1$ подібна до електронної конфігурації валентних електронів атомів лужних металів. Як лужні метали, він має відновні властивості, характеризується ступенем окиснення +1. Проте Гідроген не можна вважати електронним аналогом лужних металів через відсутність в нього внутрішнього електронного шару. Гідроген – типовий неметал. Як і галогенам, атому гідрогену для завершення зовнішнього шару не вистачає одного електрона. Крім того, з елементами підгрупи VII A його пов'язує газоподібний стан, двоатомність (H_2 і Cl_2), ковалентність зв'язку в молекулі, неелектропровідність у газоподібному, рідкому і твердому стані, а також подібність гідридів з галогенідами. Таким чином, гідроген займає особливе положення в періодичній системі. Недаремно в її першому варіанті Д.І. Менделєєв розмістив гідроген в окрему графу.

1.2 Знаходження у природі

Гідроген – найбільш розповсюджений елемент у Всесвіті. Він входить до складу зірок та міжгалактичного газу. В природі гідроген зустрічається у вільному та зв'язаному стані. Вільного водню в земній атмосфері дуже мало (0,00005 об.%). Проте більша частина гідрогену, що знаходиться на Землі, зустрічається у складі води (головна сполука гідрогену), органічних сполук, кислих солей. На Землі гідрогену біля 1%.

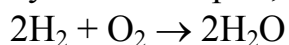
Гідроген має три ізотопи. В природі найбільш розповсюджений найлегший з них є ${}^1_1\text{H}$ (протій); 0,0156% припадає на «важкий гідроген» ${}^2_1\text{H}$ (D) – дейтерій, та лише в дуже незначних кількостях зустрічається ${}^3_1\text{H}$ – тритій – радіоактивний ізопоп (останній одержано штучно, а тільки потім виявлено в природі).

1.3 Фізичні властивості

Водень H_2 – безбарвний газ, не має запаху, малорозчинний у воді, найбільш легкий серед усіх газів, має дуже низькі температури кипіння (-253°C) та плавлення (-259°C).

1.4 Хімічні властивості

Відповідно до електронної конфігурації атома H $1s^1$, гідроген може віддавати і приєднувати електрон, тобто поводить себе як лужні метали і галогени:



відновник

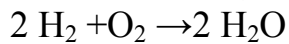
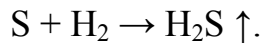
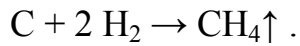


окисник

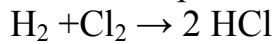
У більшості реакцій водень проявляє відновні властивості.

Енергія зв'язку в молекулі водню достатньо велика, тому за кімнатної температури

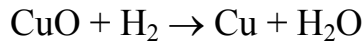
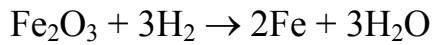
молекулярний водень реагує тільки з активними металами та F_2 , при нагріванні – з O_2 , I_2 , S, C. Наприклад:



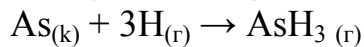
Під дією УФ - світла водень реагує з Cl_2 та Br_2 . Реакції з киснем та галогенами відбуваються за радикальним механізмом.



При нагріванні водень взаємодіє з оксидами металів, переважно d-елементів:



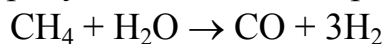
Ще більш активним відновником є атомарний водень (утворюється з молекулярного при електричному розряді в умовах низького тиску). Він має велику хімічну активність і за звичайних умов сполучається з O_2 , N_2 , As, P, S, наприклад:



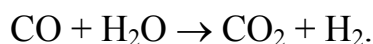
Водень розчиняється у металах, особливо у Pd, Ni, Pt. При цьому відбувається розклад молекул H_2 на атоми та йонізація останніх. У результаті утворюються тверді фази з металевою провідністю, які містять H^+ . Ця особливість водню використовується для виготовлення каталізаторів (нікель Ренея і т.п.).

1.5 Методи добування

В промисловості водень добувають з природного газу (метану) під час нагрівання до 1000 °C в присутності каталізатора:



$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$ (киснева конверсія метану), після чого проводять конверсію CO:



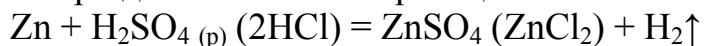
Невелику кількість водню отримують пропусканням водяної пари над коксом при температурі біля 1000 °C:



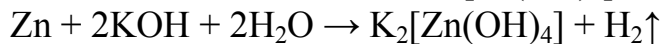
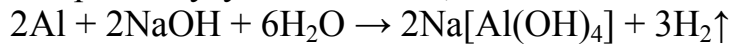
Водень високої чистоти одержують електролізом води (з додаванням солі активного металу, щоб на аноді не утворювався кисень).

У лабораторних умовах водень отримують:

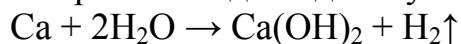
1. При дії на кислоти за реакцією:



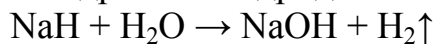
2. При дії лугу на алюміній, цинк:



3. При взаємодії води з лужними та лужноземельними металами:



4. Гідролізом гідридів активних металів:



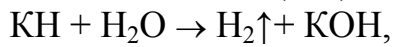
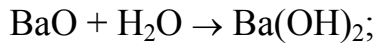
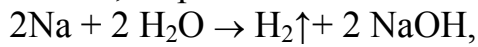
1.6 Сполуки Гідрогену

Сполуки Гідрогену можна розділити на три великі групи: а) солеподібні гідриди активних металів: LiH , CaH_2 та ін. (кристалічні речовини, подібні до галогенідів, сильні відновники, реагують з водою); б) ковалентні водневі сполуки p-елементів: B_2H_6 , NH_3 , H_2O , HF та ін. (молекулярні, зазвичай газоподібні сполуки); в) металоподібні фази, утворені d- і f- елементами, які часто відносять до бертолідів типу TiH_{1-2} .

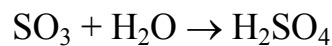
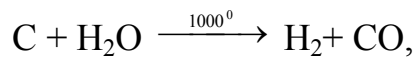
Відомі і комплексні гідриди: $Li[AlH_4]$, $Li[BH_4]$, $Na[BH_4]$.

У межах кожної підгрупи елементів зверху вниз міцність водневих сполук слабшає, а в межах кожного періоду міцність їх зростає, як і кислотність.

Найпоширенішою речовиною з унікальними властивостями на Землі є вода H_2O . Це прозора речовина без кольору і запаху. Твердне при 0°C , кипить при 100°C , під час затвердіння об'єм її збільшується. Молекула води дуже полярна, має несиметричне розміщення, що зумовлює утворення водневих зв'язків. Вода взаємодіє з лужними та лужноземельними металами та їх оксидами, гідридами:



Взаємодіє з неметалами та їх оксидами:



1.7 Застосування

Водень широко використовується у промисловості (рисунок 1.1).

Рідкий водень використовують як ракетне паливо. Застосування водню має великі перспективи як універсальне екологічно чисте джерело енергії у паливних елементах. Автомобілі з установками на водневих паливних елементах (рисунок 1.2) виробляють та випробують Ford Motor Company, Honda, Hyundai, Nissan, Toyota, Volkswagen тощо. Водневе паливо використовують в авіації, для морського транспорту. Проте у водневої енергетики багато проблем, пов'язаних переважно з транспортуванням та збереженням водню.

Рисунок 1.1 – Схема використання водню в промисловості



Рисунок 1.2 – Автобус Mercedes Citaro та BMW Hydrogen 7 на водневих паливних елементах

1.8 Біологічна роль та токсикологія

Біологічне значення гідрогену визначається тим, що він є складовою частиною води та всіх найважливіших груп органічних сполук, в тому числі білків, нуклеїнових кислот, ліпідів, вуглеводів. Приблизно 10 % маси живих організмів припадає на гідроген. Здатність гідрогену утворювати водневий зв'язок має вирішальне значення в підтримці просторової структури білків, у будові та функціях нуклеїнових кислот (тобто в збереженні і реалізації генетичної інформації). Іон H^+ бере участь у найважливіших реакціях в організмі – у біологічному окисненні, що забезпечує живі клітини енергією, в фотосинтезі у рослин, у реакціях азотфіксації, в підтримці кислотно-лужного балансу та гомеостазу, в процесах мембранного транспорту.

H_2 утворює вибухонебезпечну суміш з повітрям. При потраплянні рідкого водню на шкіру виникає обмороження.

Контрольні питання

1. Поясніть, чому в атмосфері Землі дуже мало водню?
2. У чому властивості водню подібні до властивостей лужних металів, і в чому вони відрізняються?
3. У чому схожість між воднем та галогенами, і в чому відмінність?
4. Проілюструйте за допомогою реакцій промислові способи добування водню. Вкажіть умови перебігу процесів.
5. Напишіть рівняння реакцій між:
 - а) цинком та розбавленою сульфатною кислотою;
 - б) кальцієм та водою;
 - в) магнієм та розбавленою хлоридною кислотою;
 - г) цинком та розчином гідроксиду калію з утворенням комплексної сполуки.
6. Напишіть рівняння реакцій водню з:
 - а) оксидом молібдену;
 - б) киснем;
 - в) хлором;
 - г) азотом;
 - д) сіркою;
 - ж) натрієм;
 - з) оксидом вольфраму.Які з цих реакцій мають промислове значення? Вкажіть умови проведення реакцій.
7. Поясніть двоїстий окисно-відновний характер властивостей водню. Наведіть приклади.
8. Як відрізняються за будовою та властивостями гідриди NaH та NH_3 ?
9. Підкислений розчин перманганату калію, що встановлений в промивалці на виході з апарату Кіппа, знебарвлюється. Чим це можна пояснити?
10. Наведіть приклади унікальних властивостей води та поясніть їх.

2 p-ЕЛЕМЕНТИ VII А ГРУПИ

План

- 2.1 Загальна характеристика елементів VII А групи.
- 2.2 Знаходження у природі.
- 2.3 Фізичні властивості.
- 2.4 Методи добування.
- 2.5 Хімічні властивості елементів VII А групи.
- 2.6 Сполуки галогенів.
- 2.7 Використання.
- 2.8 Біологічна роль та токсикологія.

2.1 Загальна характеристика елементів VII А групи

До VII А групи періодичної системи Д.І. Менделєєва входять Флуор ${}^9\text{F}$, Хлор ${}^{17}\text{Cl}$, Бром ${}^{35}\text{Br}$, Йод ${}^{53}\text{I}$ та Астат ${}^{85}\text{At}$ (стабільних ізотопів не має). F, Cl, Br, I носять назву „галогени” (в перекладі з грецької – солероди). Ця назва зумовлена їх властивістю утворювати солі під час безпосередньої взаємодії з металами.

Електронна конфігурація зовнішнього шару – ns^2np^5 . Зміна хімічних властивостей у ряду F – Cl – Br – I – At зумовлюється послідовним збільшенням розмірів ns -, np -валентних орбіталей. Із збільшенням порядкового номера атома елемента зростає густина, збільшуються температури кипіння і плавлення, зростає сила галогеноводневих кислот, зменшується реакційна здатність.

Галогени – типові неметали, під дією відновників легко перетворюються в галогенід-іони Г⁻. Спорідненість атома до електрона зменшується вниз по групі. Галогени енергійно взаємодіють з металами, з s -металами утворюють йонні сполуки. Йонний характер галогенідів дещо послаблюється із збільшенням порядкового номера елемента, що є наслідком зменшення електронегативності. З більш електронегативними елементами галогени проявляють позитивні ступені окиснення.

Властивості Флуору помітно відрізняються від властивостей інших галогенів. У нього відсутні вакантні d -орбіталі, електрони $2s^22p^5$ слабо екрановані від ядра, що призводить до високої електронної густини, енергії йонізації, електронегативності. Тому для Флуора можлива лише ступінь окиснення -1, 0, а для інших галогенів -1 (максимальна стійкість сполук), 0, +1, +3, +5, +7, імовірно також +2, +4, +6). Енергія зв'язку в молекулі F_2 аномально мала, що робить її дуже реакційноздатною (фтор безпосередньо реагує з усіма елементами, крім He, Ne, Ar, з утворенням сполук, в яких елементи знаходяться в максимально можливих ступенях окиснення). Також слід відзначити високі, порівняно з іншими галогенами, ентальпії утворення йонних та ковалентних сполук.

2.2 Знаходження у природі

У земній корі вміст Флуору становить $6 \cdot 10^{-2}\%$, Хлору, Броду, Йоду відповідно $2 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-5}\%$. Флуор зустрічається у вигляді флуоридів (біля 30 мінералів, найбільш важливі – CaF_2 (флюорит або плавіковий шпат), $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (фторapatит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криоліт). Хлор утворює близько 70 власних мінералів, головним чином це хлориди легких металів (кам'яна сіль, галіт NaCl ; сильвін KCl , карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо). Основна маса галогенів сконцентрована у воді морів і океанів. Бром та йод також містяться в бурових водах, морських водоростях (наприклад, в морській капусті (ламінарії) вміст йоду досягає 0,45%).

2.3 Фізичні властивості

У газоподібному, рідкому та твердому стані галогени – двоатомні молекули Г_2 . Фтор – світло-жовтий газ із дуже неприємним різким запахом. Хлор – зелено-жовтий газ із різким запахом, бром – червоно-бура важка рідина з різким запахом; йод – чорні, металеві блискучі кристали (під час нагрівання перетворюється на фіолетовий газ (сублімація) – рисунок 2.1.

Температури плавлення та кипіння монотонно збільшуються від фтору до йоду із збільшенням розміру молекули та підсиленням міжмолекулярної взаємодії.



а – хлор; б – бром; в – йод
Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд хлору, бром, йоду

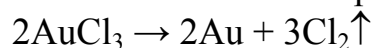
2.4 Методи добування

Фтор одержують електролізом розплавів флуоридів (переважно KHF_2 , що дозволяє проводити електроліз при 100°C , тоді як KF плавиться при температурі 857°C).

Промислове виробництво хлору ґрунтується на електролізі водних розчинів NaCl . У лабораторних умовах його отримують взаємодією концентрованої HCl з окисниками:

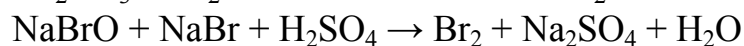


Особливо чистий хлор одержують за реакцією:

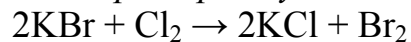


Бром у промисловості одержують з морської води, попередньо позбувшись NaCl : $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$

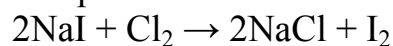
Бром видувають потоком повітря і поглинають залізними стружками або іншими речовинами, наприклад:



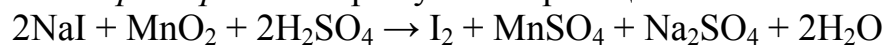
У лабораторних умовах бром отримують за реакцією:



Йод у промисловості також добувають із морської води, води нафтових свердловин, золи морських рослин:



У лабораторії йод отримують за реакцією:



Йод адсорбують активованим вугіллям або екстрагують розчинниками, очищають – сублімацією.

2.5 Хімічні властивості елементів VII А групи

За хімічними властивостями галогени – найактивніші неметали. Завдяки низькій енергії дисоціації молекули *фтору*, найбільшій електронегативності атому та високій енергії гідратації йона, фтор – найсильніший окисник (окиснює інші елементи до вищих позитивних ступенів окиснення), енергійно реагує з простими речовинами за винятком He , Ne і Ar . В ряду від фтору до йоду окиснювальні властивості зменшуються, а відновні – збільшуються. Хімічні властивості галогенів при взаємодії з *простими речовинами* наведені в таблиці 2.1.

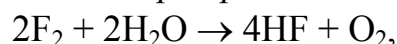
Таблиця 2.1 - Хімічні властивості простих сполук

Реагент	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
He , Ne і Ar	He реагує	He реагує	He реагує	He реагує
Kr , Xe	EF_n ($n=2,4,6$)	He реагує	He реагує	He реагує

Галогени (Г)	GF _n (n=1,3,5), IF ₇	ClF _n (n=1,3,5), BrCl, ICl, I ₂ Cl ₆	BrF _n (n=1,3,5), BrCl, IBr	IF _n (n=1,3,5,7), IBr, ICl, I ₂ Cl ₆
O ₂	F ₂ O ₂ , OF ₂ (елек-тричний розряд)	He реагує	He реагує	He реагує
S	SF ₆ , S ₂ F ₁₀	S ₂ Cl ₂ ; SCl ₂ ; SCl ₄	S ₂ Br ₂	He реагує
P	PF ₃ ; PF ₅	PCl ₃ ; PCl ₅	PBr ₃ ; PBr ₅	PI ₃ ; PI ₅ (?), P ₂ I ₄
H ₂	З вибухом у темряві	З вибухом на світлі	Реагує при T ≥ 230°C, каталізатор – Pt	H ₂ +I ₂ = 2HI, рівновага зміщена вліво
Лужні метали (Me)	MeF	MeCl	MeBr	MeI
Al	AlF ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlI ₃
Cu	CuF ₂	CuCl ₂	CuBr ₂	CuI
Au	AuF ₃	AuCl ₃	AuBr ₃	AuI

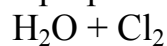
Взаємодія з водою:

З водою *фтор* взаємодіє надзвичайно енергійно:



Реакція супроводжується утворенням озону і OF₂.

При розчиненні *хлору* у воді відбувається реакція:

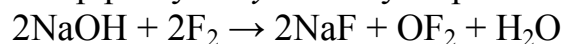


HOCl + HCl – при кімнатній температурі у насиченому розчині Cl₂ у воді

приблизно 70% хлору знаходиться у вигляді молекул, тоді як рівновага для *йоду* майже цілком зміщена вліво.

Взаємодія із складними речовинами:

Фтор реагує з *лугами* з утворенням OF₂:



При дії *хлору* на холодні розчини лугів утворюються солі хлорноватистої кислоти:



калію гіпохлорит

При дії на гарячий розчин лугу (70–80°C) утворюються солі хлорноватої кислоти – хлорати:



калію хлорат

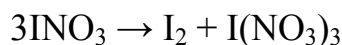
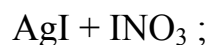
Йод і бром також переважно утворюють при взаємодії з лугами триоксогалогенати.

Хлор реагує з розчином соди:



“Жавелева вода”

Йод у незначній мірі виявляє властивості, характерні для металів. Так можна одержати йод нітрат, який розкладається за температури нижче 0°C.



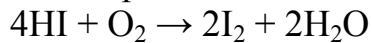
2.6 Сполуки галогенів

Галогеноводні

За стандартних умов галогеноводні – безбарвні гази з різким запахом. З ростом маси та розміру молекул підсилюється міжмолекулярна взаємодія, та, як наслідок, підвищуються температури плавлення та кипіння. Фтороводень має аномально високі температури плавлення (–83°C) та кипіння (–19,5°C), що пояснюється утворенням водневих зв'язків між молекулами HF.

Завдяки високій полярності галогеноводні добре розчиняються у воді з утворенням кислот, сила яких збільшується в ряду HF–HCl–HBr–HI (внаслідок збільшення радіуса). Відновлювальна активність галогенід-іонів у ряду F⁻ → Cl⁻ → Br⁻ → I⁻ також збільшується. HI – сильний відновник,

застосовується в органічному синтезі. На повітрі водний розчин HI поступово окислюється киснем повітря:



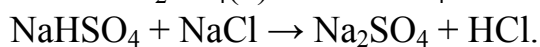
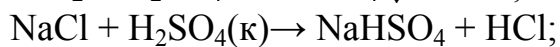
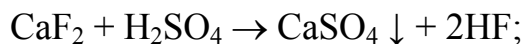
Аналогічно поводить ся і HBr. Плавикова (HF) та соляна кислота (HCl) не реагують з концентрованою сульфатною кислотою, а HBr та HI окислюються нею.

Основну кількість *соляної кислоти* отримують при хлоруванні, дехлоруванні органічних сполук, піролізі (розклад при нагріванні без доступу повітря) хлорорганічних відходів – побічних продуктів різних процесів. Крім того, галогеноводні отримують:

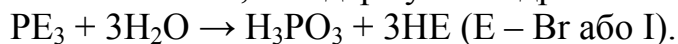


Ця ланцюгова реакція, яка теж лежить в основі *промислового добування HCl*, ініціюється світлом, вологою, твердими пористими речовинами.

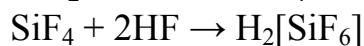
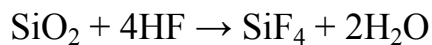
– витісненням HI з їхніх солей (*лабораторні методи добування*):



– кислоти HBr, HI одержують гідролізом галогенідів фосфору:



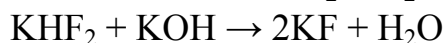
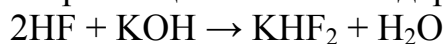
Особливістю HF та його водних розчинів є руйнування кварцу та скла:



Тому HF зберігають у поліетиленовому посуді або скляному, але покритому всередині воском або парафіном. Рідкий HF — сильно йонізуючий розчинник. З водою змішується в будь-яких співвідношеннях. У розбавлених водних розчинах існує рівновага:

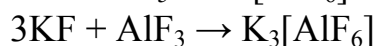
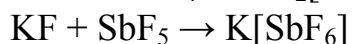
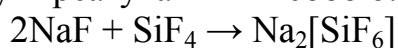


При нейтралізації HF можна одержати калій біфторид (калій гідрогенфторид):



Флуориди (солі плавикової кислоти) – малорозчинні у воді (виняток – NaF, KF, NH₄F, AgF, SnF₂), їх поділяють, аналогічно оксидам, на кислотні (SiF₄), основні (NaF) і амфотерні (AlF₃).

Можуть реагувати між собою:

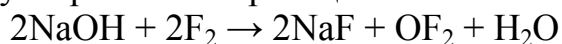


Хлориди – солі хлоридної кислоти – розчиняються у воді, за винятком AgCl, HgCl₂, Hg₂Cl₂, PbCl₂.

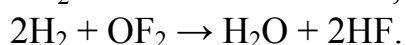
Броміди, йодиди – розчиняються у воді, за винятком AgBr, AgI, PbI₂, PbBr₂.

Сполуки галогенів з Оксигеном

Бінарні оксигенвмісні сполуки *Флуору* називаються флуоридами (Флуор більш електронегативний ніж Оксиген). Найстійкішим за звичайних умов є оксиген дифлуорид – OF₂, який утворюється за реакцією:

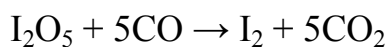


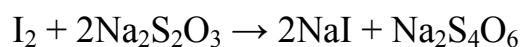
OF₂ – світло-жовтий газ, реакційно активний, сильний окиснювач:



Інші галогени в сполуках з Оксигеном проявляють позитивні ступені окиснення.

Серед оксидів практичне значення має **I₂O₅** (єдиний термодинамічно стійкий оксид галогенідів) – безбарвна кристалічна речовина. Окиснювач середньої сили, застосовується для кількісного визначення CO:



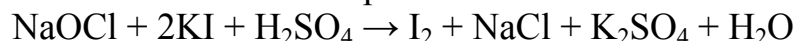


Оксигеновмісні сполуки **хлору** одержують непрямим шляхом. Порівняно стабільними є Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 :

Cl_2O – темно-жовтий газ із різким запахом, отруйний, нестійкий, може вибухати. Отримують цей оксид за реакцією: $2HgO + 2Cl_2 \rightarrow HgCl_2 \downarrow + Cl_2O$.

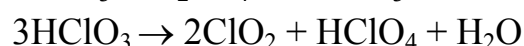
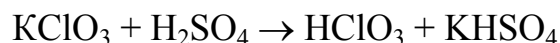
Cl_2O реагує з водою: $Cl_2O + H_2O \rightarrow 2HOCl$ або $2HClO$ – *гіпохлоритна кислота*. Ця кислота є нестійкою, існує тільки в розбавленому розчині.

$HOCl$ і її солі гіпохлорити – сильні окисники:

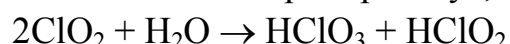


ClO_2 – газ зеленувато-жовтого кольору, з різким запахом, отруйний, при нагріванні може вибухати, енергійний окисник.

ClO_2 , єдиний з оксидів галогенів, який отримують у промислових масштабах за реакціями:



У воді ClO_2 диспропорціонує, як і в розчинах лугів:



хлоратна кислота *хлоритна кислота*



Cl_2O_7 – масляниста рідина, вибухає при нагріванні до $120^\circ C$, отримують за реакцією: $4HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$.



перхлоратна кислота

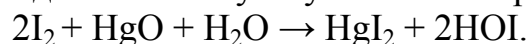
Оксокислоти та їх солі

Формули та назви оксокислот та їхніх солей наведені в таблиці 2.2

Таблиця 2.2 – Вживані назви оксокислот та їхніх солей (за тривіальною та раціональною номенклатурами)

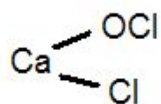
Ступінь окиснення	Хлор		Бром		Іод	
	формула	Назва	формула	назва	формула	Назва
+1	$HClO$	хлорнуватиста або гіпохлоритна (солі - гіпохлорити)	$HBrO$	бромнуватиста (гіпоброміти)	HOI	йоднуватиста або гіпойодитна (гіпойодати)
+3	$HClO_2$	хлориста або хлоритна (хлорити)	–	–	–	–
+5	$HClO_3$	хлорнувата або хлоратна (хлорати)	$HBrO_3$	бромнувата або броматна (бромати)	HO_3	йоднувата або йодатна (йодати)
+7	$HClO_4$	хлорна або перхлоратна (перхлорати)	$HBrO_4$	бромна (пербромати)	HO_4 H_5IO_6	метайодна ортойодна (перйодати)

Гіпогалогенітні кислоти НГО відомі лише в розбавлених водних розчинах. Їх отримують взаємодією галогену з суспензією меркурію оксиду:



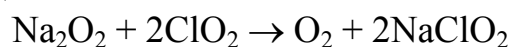
Це слабкі кислоти, в ряду $HOCl \rightarrow HOBr \rightarrow HOI$ зменшується сила кислот, основні властивості збільшуються. HOI вже амфотерна сполука.

Гіпогалогеніти – нестійкі сполуки з сильними окисними властивостями, отримують при взаємодії Cl_2 з охолодженим розчином лугу. Таким чином одержують в промисловості хлорне вапно, яке тривалий час широко застосовувалося в якості дезінфікуючого та відбілюючого засобу:



хлорне вапно

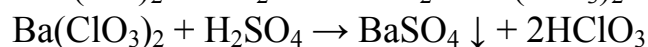
З **оксигеновмісних кислот галогенів** HFO_2 відома лише хлориста кислота HClO_2 , у вільному стані нестійка кислота середньої сили ($K_0=10^{-2}$). Технічного значення вона не має. Практичне значення має NaClO_2 – сильний окисник, застосовується як відбілюючий засіб для тканин, в невеликій кількості (біля 0,4%) входить до прального порошку. Отримують за реакцією:



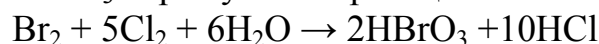
Оксокислоти HFO_3 є більш стійкими, ніж **HFO**. HClO_3 , HBrO_3 існують тільки в розчинах, концентрація яких не перевищує 50 %, а HIO_3 виділена як індивідуальна сполука.

У ряду $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HBrO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3$ сила кислот знижується, вони є більш слабкими окисниками, ніж **HOГ**.

HClO_3 одержують у процесі реакцій:



HBrO_3 отримують за реакцією:



HIO_3 можна отримати:



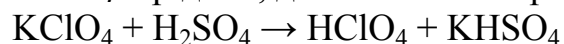
Солі цих кислот, сильні окисники, одержують за реакцією:



Широке використання в промисловості має KClO_3 – бертолетова сіль – застосовується у виготовленні сірників, фейерверків, вибухових речовин.

Оксокислоти HFO_4

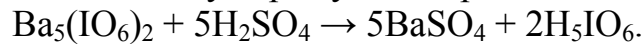
HClO_4 – рідина, димить на повітрі. Її одержують в ході реакції:



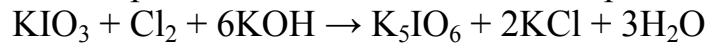
Безводна HClO_4 – дуже сильний окисник, одна із найсильніших кислот, яка застосовується в неорганічному і органічному синтезі. Солі – перхлорати, більшість яких розчиняється у воді, за винятком KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 , $\text{Mg(ClO}_4)_2$ (технічна назва “ангідрон”) – один з найсильніших осушувачів.

Бромна кислота відома лише у водних розчинах.

Перйодатна кислота H_5IO_6 – слабка кислота, добре розчинна у воді, утворює середні і кислі солі. Кислоту отримують за реакцією:



Солі перйодатної кислоти можна одержати:



Міжгалогенні сполуки

На відміну від елементів інших груп галогени взаємодіють один з одним з утворенням великої кількості інтергалогенідів із загальною формулою XY_n ($n=1, 3, 5, 7$) – таблиця 2.3, де Y – більш легкий та електронегативний галоген. Отримують їх безпосередньою взаємодією простих речовин, за різних співвідношень реагентів, температур та тисків.

Таблиця 2.3 – Міжгалогенні сполуки, стійкі при 25°C

XY_n	Сполука
XY	ClF , BrF , IF , $BrCl$, ICl , IBr
XY_3	ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , I_2Cl_6
XY_5	ClF_5 , BrF_5 , IF_5
XY_7	IF_7

Всі інтергалогеніди, крім $BrCl$, розкладаються під дією води. Мають сильні окиснювальні властивості.

2.7 Використання

Галогени та їхні сполуки широко застосовуються в промисловості, сільському господарстві, побуті. За масштабами промислового виробництва перше місце серед галогенів займає хлор, друге – фтор. Основні сфери застосування галогенів та їхніх сполук наведені в таблиці 2.4

Крім того, оксигенвмісні сполуки галогенів застосовують у піротехніці. Сполуки флуору використовуються для виробництва глазурі та емалей; HF – для травлення скла. Хлорвмісні сполуки широко застосовують у якості бойових отруйних речовин (фосген, іприт, хлорпікрин тощо). $AgBr$ використовують в фотографії, KBr – в оптиці. Йод та бром застосовують у галогенних лампах. Розпилювання у хмарах аерозолів AgI і PbI_2 викликає (штучно) дощ, є засобом боротьби з градом. Деякі йодорганічні сполуки використовуються для виробництва надпотужних газових лазерів.

2.8 Біологічна роль та токсикологія

Фтор та його сполуки надзвичайно отруйні. F_2 має подразнюючу дію, в кілька разів сильнішу ніж HF . Потрапляючи на шкіру, HF розчиняє білки, глибоко проникає в тканини, викликає тяжкі виразки. *Флуор* у складі фторапатита входить до складу зубної емалі, його дефіцит викликає карієс, а надлишок – підвищення ламкості кісток.

Хлор відноситься до групи задушливих речовин, викликає сильне подразнення слизових оболонок, може призвести до набряку легенів. Високі концентрації призводять до рефлекторного гальмування дихального центру. Хлор – найважливіший біогенний елемент. Хлорид-іони входять до складу шлункового соку, беруть участь у різноманітних внутріклітинних процесах – підтримці осмотичного тиску та регуляції водно-сольового обміну.

Пари *бromу* також призводять до подразнення слизових оболонок, запаморочення, а більш високі концентрації викликають спазми дихальних шляхів; ураження нюхового нерва. При потраплянні рідкого брома на шкіру утворюються дуже болючі опіки та виразки, що важко загоюються. Сполуки *бromу* регулюють процеси збудження та гальмування центральної нервової системи.

Вдихання парів *йоду* викликає ураження нирок і серцево-судинної системи, дихальних шляхів, можливий набряк легенів. При потраплянні на слизову очей з'являється біль в очах, почервоніння, слезоточивість. Йод входить до складу тиреоїдних гормонів щитовидної залози (тироксин, трийодтиронін), які відіграють дуже важливу роль в обміні речовин.

Таблиця 2.4 – Застосування галогенів та їхніх сполук*

Сфера застосування	Флуор	Хлор	Бром	Йод
1	2	3	4	5
Металургія, обробка металів	у добуванні торію, цирконію, берилію; флюорит, калію фтороборат - <i>флюс</i> для пайки сталей та кольорових металів; калію фторид, гексафтороалюмінат - у виробництві Al; HF – для зняття піску з металевого литва	в кольоровій металургії методом хлорування добувають титан, ніобій, тантал;	в металургії золота та платини	для отримання високочистого Ti, Zr, Hf, Nb та ін. (йодидне рафінування металів)
Хімічна промисловість	для фторування органічних сполук, синтезу фреонів (холодоагентів), одержання фторопластів (зокрема тефлону), фторкаучуків, які мають високу хімічну та термічну стійкість; входять до складу миючих засобів	60-75% хлору – в виробництві хлорвмісних органічних сполук: полімерів, (наприклад, полівінілхлорид); фреонів, барвників, розчинників; миючих засобів; 10-20% – виробництво неорганічних сполук (соляна кислота, хлорне вапно, бертолетова сіль)	в органічному та неорганічному синтезі	у складі каталізаторів, барвників
Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна)		Для відбілювання тканин, целюлози	NaBr – додають в дубильні розчини; в якості барвників (броміндиго)	
Медицина	Флуориди – перспективні компоненти в препаратах для лікування раку, регулювання спадковості, психотропних сполук, транквілізаторів, антибіотиків; входять до складу компонентів штучної крові	В якості дезінфікуючих речовин	Броміди K та Na мають заспокійливу дію	В складі дезінфікуючих, антисептичних засобів; для лікування захворювань щитовидної залози
<i>Продовження таблиці 2.4</i>				
1	2	3	4	5

Харчова промисловість		<i>Cl₂</i> – для знезараження питної води, харчова добавка E925; <i>NaCl</i> – найдавніша смакова добавка та консервант; <i>KCl</i> – харчова добавка E508, <i>HCl</i> – харчова добавка E507	сполуки бромю – в якості відбілювачів борошна	Для йодування повареної солі; в харчових добавках
Електроніка	в напівпровідникових приладах, обчислювальних пристроях; SF ₆ – ізолятор в електротехнічній промисловості	органічні хлорвмісні сполуки – в якості ізоляторів вони дуже токсичні)	органічні бромвмісні сполуки – в якості вогнестійких добавок (але вони дуже токсичні)	виробництво рідко кристалічних дисплеїв
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	<i>UF₆</i> – для розділення ізоотопів урану; <i>F₂</i> , <i>OF₂</i> , <i>ClF₃</i> та інші сполуки флуору – окиснювачі ракетного палива	перхлорати окиснювачі вибухових сумішах ракетному паливі	– окиснювачі ракетного палива (BrF ₅); антидетонатор моторного палива (1,2-диброметан); броміди – в нафтодобуванні	у літєво-йодних акумуляторах для електромобілів
Сільське господарство	для боротьби зі шкідниками, фторопатит – для виробництва добрив	в якості пестицидів, добрив (сильвін, калійна сіль)	в якості пестицидів	В якості добрив (біойодис та ін.)

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

Контрольні питання

1. Які ступені окиснення проявляють галогени в сполуках? Які особливості валентних станів Флуору? Чому метали проявляють вищі ступені окиснення в сполуках з Флуором?
2. Проаналізуйте зміни властивостей в ряду галогенів.
3. Проілюструйте реакціями промислові та лабораторні способи одержання галогенів.
4. Наведіть порівняльну характеристику окисно-відновних властивостей галогенів на прикладі різних реакцій.
5. Як змінюються фізичні та хімічні властивості в ряду HF–HCl–HBr–HI?
6. Напишіть рівняння реакцій взаємодії галогенів з водою та лугами.
7. Як змінюються сила та окисно-відновні властивості оксигенвмісних кислот галогенів? Відповідь аргументуйте.
8. Які неорганічні сполуки Флуору, Хлору, Бромю та Йоду використовуються в медицині? В яких ще галузях широко використовуються галогени та їхні сполуки?
9. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $PbBr_2 \rightarrow HBr \rightarrow Br_2 \rightarrow KBrO_3 \rightarrow HBrO_3 \rightarrow FeBr_3$;
 $Cl_2 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO_4 \rightarrow HClO_4 \rightarrow ClO_2 \rightarrow HClO_3$;
 $Cl_2 \rightarrow HCl \rightarrow KCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow BaCl_2 \rightarrow HCl$.
10. Яку біологічну роль в організмі людини відіграють галогени?

3 р-ЕЛЕМЕНТИ VI А ГРУПИ

План

- 3.1 Загальна характеристика елементів VI А групи.
- 3.2 Знаходження у природі.
- 3.3 Фізичні властивості та алотропія.
- 3.4 Методи добування простих речовин.
- 3.5 Хімічні властивості Оксигену та його сполук.
- 3.6 Хімічні властивості сірки, селену телуру та полонію.
- 3.7 Оксигеновмісні сполуки халькогенів.
- 3.8 Використання.
- 3.9 Біологічна роль та токсикологія.

3.1 Загальна характеристика елементів VI А групи

До VI А групи періодичної системи відносяться: Оксиген ${}_8\text{O}$, Сульфур ${}_{16}\text{S}$, Селен ${}_{34}\text{Se}$, Телур ${}_{52}\text{Te}$ та радіоактивний Полоній ${}_{84}\text{Po}$. Загальна назва цих елементів „халькогени” (в перекладі з грецької – ті, що народжують мідні руди) зумовлена тим, що в природі елементи цієї підгрупи (крім Оксигену) зустрічаються найчастіше у вигляді сполук міді: сульфідів, селенідів тощо.

Зі зменшенням енергії іонізації в ряду $\text{O} - \text{S} - \text{Se} - \text{Te} - \text{Po}$ властивості халькогенів змінюються від неметалічних до металічних: Оксиген та Сульфур – типові неметали, Селен та Телур – металоїди, Полоній – метал.

В основному стані атоми халькогенів мають електронну конфігурацію зовнішнього шару ns^2np^4 , з парним числом валентних електронів, з яких два неспарені. І це вже в простих сполуках призводить до альтернативної можливості утворення або кратного зв'язку між двома атомами в молекулі E_2 , або одинарного зв'язку в ланцюгових структурах. Внаслідок високої електронної густини, сильного міжелектронного відштовхування спорідненість до електрона Оксигену та міцність одинарного зв'язку $\text{E}-\text{E}$ виявляються меншими, ніж для Сульфуру, Селену та Телуру. Оксиген здатний утворювати міцні $p\pi-p\pi$ зв'язки з іншими атомами, наприклад, з Оксигеном (O_2 , O_3), Карбоном, Нітрогеном, Фосфором. Для Сульфуру та його аналогів енергетично вигіднішими є одинарні зв'язки. Для них характерне явище *катенації* (здатність атомів елементів з'єднуватися в кільця або ланцюги).

Оксиген, як і інші елементи другого періоду, відрізняється за властивостями від елементів своєї підгрупи. Властивості Сульфуру більш подібні до властивостей Селену та Телуру, ніж Оксигену та Полонію.

Оксиген, який не має вакантної d -орбіталі, у більшості сполук двовалентний, тоді як інші халькогени здатні утворювати до шести валентних зв'язків. При переході від Оксигену до Полонію розмір атомів та їх можливі координаційні числа збільшуються, а значення енергії іонізації та електронегативність – зменшуються. Електронегативність Оксигену поступається лише Флуору. Сполуки, в яких Оксиген проявляє ступінь окиснення +2 – сильні окисники і дуже нестійкі. Всі інші халькогени проявляють вищий ступінь окиснення (+6). Стійкість E^{+6} знижується від Сульфуру до Полонію, для якого стабільними є сполуки зі ступенем окиснення +4, +2 (що пояснюється збільшенням міцності зв'язку $6s^2$ -електронів з ядром).

3.2 Знаходження у природі

Оксиген – найбільш розповсюджений елемент земної кори (його вміст складає 49% від її загальної маси). Оксиген входить до складу води, кремнезему, вапняків, мармуру, базальтів, бокситів, гематиту та багатьох інших мінералів та гірських порід. У земній атмосфері міститься близько 21% (за об'ємом) Оксигену у вигляді простої речовини – кисню O_2 . Кисень атмосфери має біологічне походження та утворюється в зелених рослинах під час фотосинтезу.

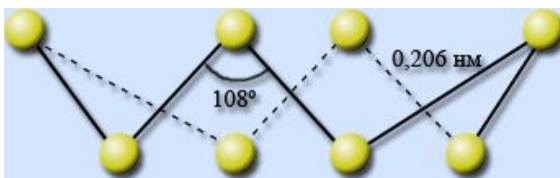
Інші халькогени розповсюджені значно менше. Їх вміст (мас.%) зменшується із збільшенням порядкового номера: S – 0,0048; Se – $8 \cdot 10^{-5}$; Te – $1 \cdot 10^{-6}$; Po – $2 \cdot 10^{-14}$. Сульфур, Селен та Телур сконцентровані в рудних родовищах, де вони переважно з'єднані з металами. Значна частина *Сульфуру* знаходиться в самородному стані (вулканічна сірка), або у вигляді сульфідів та сульфатів. Найважливішими мінералами Сульфуру є: FeS₂ (пірит або залізний колчедан); ZnS (цинкова обманка); HgS (кіновар); PbS (свинцевий блиск); CuFeS₂ (халькопірит), CaSO₄·2 H₂O (гіпс), Na₂SO₄·10H₂O (мірабіліт) тощо. Багато Сульфуру міститься в нафті та нафтових газах, що створює техногенні (корозія трубопроводів) та екологічні проблеми. Сульфур входить до складу білків. *Селен і телур* малопоширені в природі елементи, зустрічаються у вигляді домішок до аналогічних природних сполук сірки. Полоній, як продукт розпаду урану, міститься в урановій руді (період напіврозпаду для ²¹⁰Po складає 138,4 доби).

3.3 Фізичні властивості та алотропія

Елемент *Оксиген* існує у вільному вигляді двох алотропних модифікацій – *кисню* O₂ та менш стійкого *озону* O₃. Кисень – безбарвний газ, без запаху та смаку, трохи важчий за повітря. Температури плавлення та кипіння становлять відповідно -183 °C та -219 °C. Розчинність у воді при 0 °C – 4,89 об'ємів на 100 об'ємів води. Озон утворюється у верхніх шарах атмосфери під дією ультрафіолетового випромінювання та при грозових розрядах. Озон – газ без кольору, Tпл. = -193 °C, Tкип. = -112 °C, малорозчинний у воді (при 0°C – 1,82 об'ємів на 100 об'ємів води. На відміну від кисню озон має характерний різкий запах.



Для *Сірки* (рисунок 3.1) відомі кілька алотропних модифікацій. Найбільш стабільні ромбічна (α-сірка) та моноклинна (β-сірка), які складаються з циклічних молекул S₈, розміщених у вузлах ромбічної та моноклинної кристалічних ґраток (рисунок 3.2). Стійка при кімнатній температурі ромбічна сірка – тверда легкоплавка кристалічна речовина, світло-жовтого кольору, практично нерозчинна у воді, розчиняється в органічних розчинниках. При нагріванні приблизно до 96°C вона перетворюється в моноклинну (довгі світло-жовті кристали). Якщо розплавлену сірку влити в холодну воду, утворюється темно-коричнева пластична сірка (молекули з відкритими ланцюгами, замкнені молекули S₄, S₆).



Поліморфізм *селену та телуру* пов'язаний зі способом пакування молекулярних ланцюгів та циклів у кристалах. Червоні моноклинні модифікації селену (α, β, γ), що утворюються під час

кристалізації розчинів селену в сірковуглеці, складаються із циклічних молекул Se₈. Аморфний червоний селен осаджується з його водних розчинів під дією відновників. Найбільш термодинамічно стійка сіра гексагональна модифікація селену, що має металевий блиск (Тпл. = 200 °С). Вона утворюється при нагріванні всіх інших модифікацій та складається із нерозгалужених спіральних полімерних ланцюгів Se_n. Для телуру (рисунок 3.3) відома лише одна гексагональна модифікація (Тпл. = 452 °С), аналогічна селену. Між ланцюгами діють слабкі міжмолекулярні зв'язки, тому селен та телур плавляться за відносно низьких температур. Завдяки подібній будові, селен та телур утворюють безперервний ряд твердих розчинів із випадковим чергуванням атомів Se та Te в спіральних ланцюгах.

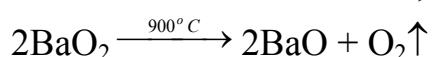
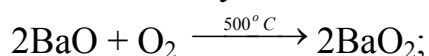
Металевий *полоній* існує у вигляді двох кристалічних модифікацій: низькотемпературної кубічної та високотемпературної гексагональної. Для обох модифікацій спостерігається типове для металів збільшення електричного опору при нагріванні.

У ряду O – S – Se – Te – Po із збільшенням радіуса атомів зростає міжмолекулярна взаємодія, що призводить до збільшення температур плавлення та кипіння. Кисень та сірка – типові діелектрики, селен та телур – напівпровідники, а полоній – провідник.

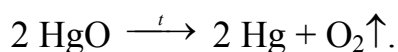
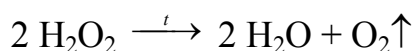
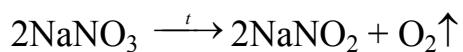
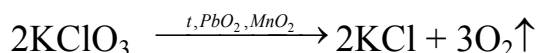
3.4 Методи добування простих речовин

У промисловості **кисень** добувають електролізом води, а також багатоступінчастою дистиляцією зрідженого повітря (оскільки температура кипіння кисню (-183°С) вища, ніж температура кипіння азоту (-195,8 °С).

Кисень дуже високого ступеня чистоти отримують за реакціями:

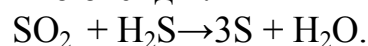


У лабораторних умовах кисень одержують:

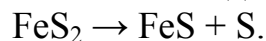


Сірку у промисловості найлегше добувати з підземних родовищ шахтним способом або виплавлянням її з породи під дією гарячої водяної пари.

Із природних газів, що містять сірководень, сірку добувають шляхом окиснення його до сірчастого газу SO₂ та наступної взаємодії SO₂ з H₂S в присутності каталізаторів феруму та алюмінію оксидів:

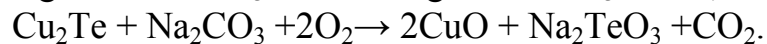
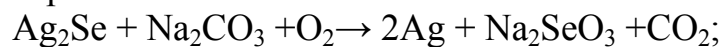


Важливішим джерелом добування сірки є також пірит:



Основним джерелом **селену та телуру** є залишки (шлами) після електролітичної очистки міді, відходи сірчанокислого та целюлозно-паперового виробництва, руди, в яких ці елементи знаходяться у вигляді халькогенідів.

У промисловості шлам, який містить **селен та телур**, піддають окисному випалюванню із содою при 650 °С:

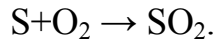
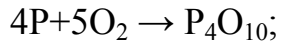
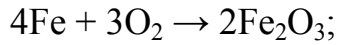


Розділення селену та телуру досягається обробкою розчином сульфатної кислоти, при цьому телур осаджується у вигляді гідратованого оксиду (який розчиняють в лугах та електролітично відновлюють до телуру), а селениста кислота H₂SeO₃ залишається в розчині, з якого під дією SO₂ осаджують червоний селен.

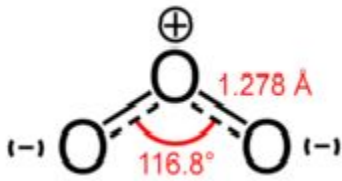
Металічний **полоній** отримують термічним розкладанням полонію сульфідів чи полонію діоксиду у вакуумі з наступною возгонкою металу, а також відновленням PoO_2 воднем (або відновленням PoBr_2 сухим аміаком при 200°C).

3.5 Хімічні властивості Оксигену та його сполук

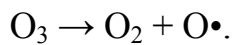
Більшість металів та неметалів сполучаються з **киснем** з утворенням оксидів:



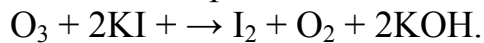
Кисень безпосередньо не реагує тільки з інертними газами, галогенами (крім фтору), сріблом, золотом та платиновими металами (за винятком осмію). Реакційна здатність **кисню** дуже залежить від температури, наявності води. В деяких випадках швидкість взаємодії настільки велика, що відбувається вибух (наприклад, з H_2 , CH_4 , CO). Вибухонебезпечними є суміші повітря з вугільним пилом, борошном та іншими дрібнодисперсними речовинами.



Озон – сильний окисник, завдяки атомарному кисню, що утворюється при його розкладанні:



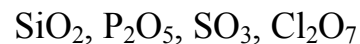
В атмосфері озону самозаймаються багато органічних речовин, він легко окиснює мідь, срібло, меркурій; під дією озону сульфідів перетворюються у сульфати. В лабораторії його отримують пропусканням тихих електричних розрядів через кисень. Характерна реакція на озон – посиніння йодокрохмального папірця:



У сполуках Оксиген проявляє **ступені окиснення +2, +1, -1, -2**.

Найхарактерніша **ступінь окиснення: -2**. Важливими **сполуками оксигену** зі ступенем окиснення -2 є оксиди. Відомі оксиди всіх елементів крім трьох інертних газів – He, Ne, Ar.

У періодах відбувається поступовий перехід від основних оксидів до кислотних. Так для елементів третього періоду:

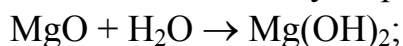


Основні оксиди

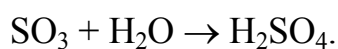
Амфотерний оксид

Кислотні оксиди

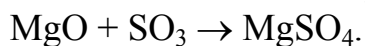
Основні оксиди з водою утворюють основи:



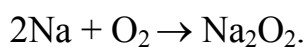
кислотні – кислоти:



Основні та кислотні оксиди реагують між собою з утворенням солей:



При взаємодії **лужних металів** з киснем утворюються пероксиди, в яких оксиген має **ступінь окиснення -1**:



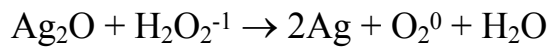
Серед **пероксидів** найбільше практичне значення має пероксид водню H_2O_2 . З водою H_2O_2 змішується у будь-яких співвідношеннях. На практиці застосовують 3% та 30% розчин H_2O_2 (30% перекис водню називається пергідролем). 80% перекис водню отримують електролізом розчину H_2SO_4 з концентрацією не менше 50% або дією розбавленої сульфатної кислоти на пероксид барію при 0°C .

H_2O_2 у водних розчинах існує у вигляді дигідрату, це слабка кислота, сполука нестійка, розкладається при нагріванні та на світлі з виділенням кисню: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Пероксид водню характеризується окисно-відновними властивостями, але окисні властивості переважають.

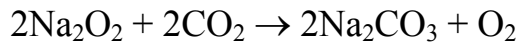
Наприклад, $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2^{-1} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}^{-2}$

окисник



відновник

Властивість пероксидів взаємодіяти з вуглекислим газом використовується в протигазах та підводних човнах:



Крім того, при взаємодії з лужними металами, а саме: калієм, рубідієм, цезієм, утворюються *надпероксиди* (наприклад K_2O_4), де кисень має ступінь окиснення $-1/2$. При взаємодії лужних металів з озоном утворюються озоніди (наприклад KO_3), де кисень має ступінь окиснення $-1/3$.

Позитивні ступені окиснення $+1$ та $+2$ кисень виявляє тільки при взаємодії з фтором та фторидами (F_2O_2 , OF_2).

3.6 Хімічні властивості сірки, селену, телуру та полонію

В ряду від *S* до *Po* підсилюються металеві властивості, збільшується відновлювальна активність.

Взаємодія з простими речовинами:

При кімнатній температурі *сірка* реагує лише з ртуттю, але її хімічна активність значно збільшується при нагріванні (полегшується розрив S-S зв'язків). За цих умов вона безпосередньо реагує із багатьма простими речовинами. Сірка достатньо сильний окисник, але може виявляти і відновні властивості (по відношенню до елементів із більшою електронегативністю – кисень, галогени).

Розливу ртуть можна зібрати дрібно розтертою сіркою: $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$.

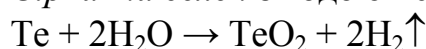
При нагріванні селен, телур і полоній легко сполучаються з киснем, воднем, галогенами, а також з металами, аналогічно сірці:



В атмосфері фтору S, Se, Te згорають з утворенням гексафторидів EF_6 . У результаті взаємодії сірки з хлором, що значно прискорюється при нагріванні, утворюються S_2Cl_2 , SCl_2 . Для бромів відомий тільки S_2Br_2 , сульфур йодиди нестійкі. Селен та телур в цих умовах утворюють ECl_4 .

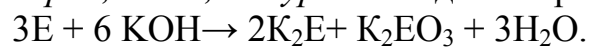
Взаємодія з водою:

Сірка та селен з водою не взаємодіють, *телур* реагує з водою при температурі 100-160°C:

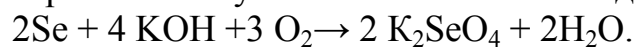


Взаємодія з лугами:

Сірка, селен, телур взаємодіють при кип'ятінні з лугами (реакція диспропорціонування):

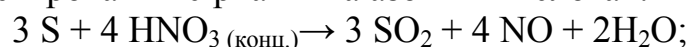


У розплавах лугів вони окиснюються до вищих ступенів окиснення:



Взаємодія з кислотами:

Сірка та селен не реагують з водними розчинами кислот, хоча розчиняються в концентрованих сірчаній та азотній кислотах:



Телур також інертний до кислот-неокисників. Розбавлена азотна кислота окиснює його до телуристої кислоти H_2TeO_3 , концентрована – до оксогідроксонітрату, а хлорнуватиста – до ортотелурової кислоти H_6TeO_6 .

Полоній легко розчиняється в кислотах з утворенням двовалентних солей (мають рожевий колір), які швидко окислюються до чотиривалентних сполук полонію (мають жовте забарвлення).

Характерні ступені окиснення в сполуках: **-2, +2, +4, +6.**

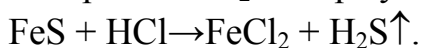
Ступінь окиснення -2 характерний для **водневих сполук** халькогенів, а також їх **безкисневих солей**.

Відомі гідриди всіх халькогенів, за винятком полоній гідриду, який отриманий лише в залишкових кількостях і практично не охарактеризований.

У ряду $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$ внаслідок збільшення розміру атомів халькогенів, довжина зв'язку $\text{H}-\text{E}$ зростає, енергія зв'язку, енергія утворення та термодинамічна стабільність молекул H_2E зменшується, збільшується міжмолекулярна взаємодія, і відповідно збільшуються температури плавлення та кипіння.

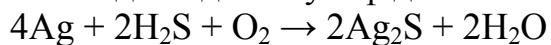
Всі гідриди H_2E – отруйні гази з неприємним запахом.

На практиці H_2S одержують дією розбавлених кислот на сульфіди металів. Наприклад:

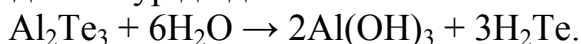


H_2S – дуже сильний відновник.

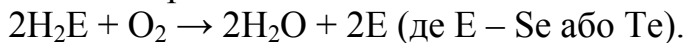
Срібні і мідні речі в повітрі або у воді, де міститься сірководень, тьмяніють через утворення відповідних сульфідів:



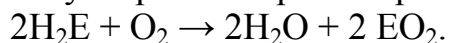
Селенід і телурід (H_2Se , H_2Te) водню можна також отримати дією води або кислот на селеніди і телуриди деяких металів:



У водних розчинах вони швидко окиснюються киснем повітря:

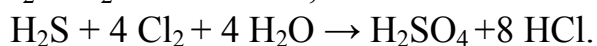
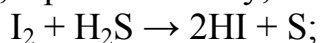


Халькогеноводні згорають на повітрі з утворенням діоксидів, а за нестачі окисника можливе утворення і простих речовин.



При розчиненні у воді H_2E утворюють відповідні слабкі двоосновні кислоти. Здатність до дисоціації, сила кислот та відновні властивості збільшуються в ряду H_2S , H_2Se , H_2Te .

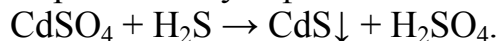
Сірководнева кислота та її солі поводять себе як відновники, окиснюючись, до вільної сірки, сірчистого газу, політіонатів, сірчаної кислоти.



Для сірки характерне утворення полісульфанів H_2S_n ($n=2-8$), вони є нестійкими та легко окиснюються та диспропорціонують на H_2S та S .

Серед *сульфідів* розчинними є лише солі лужних, лужноземельних металів та амонію. Сульфіди MnS , FeS , CoS , NiS , ZnS – погано розчинні у воді, розчинні в сильних кислотах-неокисниках; CdS , CuS , PbS , Sb_2S_3 , As_2S_3 , SnS , SnS_2 (сусальне золото) – нерозчинні зовсім. Багато сульфідів мають забарвлення. Отримують сульфіди при безпосередній взаємодії простих речовин, дії на метали сірководню або відновленням оксикислот.

Нерозчинні сульфіди можна отримати за реакцією обміну:



Сульфіди, особливо розчинні, є сильними відновниками.

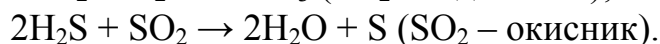
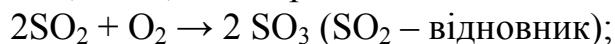
Крім того, сірка, селен та телур здатні утворювати полісульфіди, поліселеніди та політелуриди.

3.7 Оксигенвмісні сполуки халькогенів

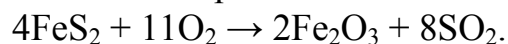
Ступінь окиснення +4

Сульфур (IV) оксид SO_2 – сірчистий газ, без кольору, з дуже задушливим запахом. SeO_2 , TeO_2 , PoO_2 – тверді речовини. При цьому, SO_2 , SeO_2 – кислотні оксиди, TeO_2 – амфотерний оксид, PoO_2 – основний оксид.

SO_2 , TeO_2 , SeO_2 проявляють окисно-відновні властивості:

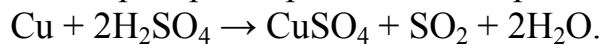


Найбільше промислове значення має SO_2 , який добувають за реакцією:



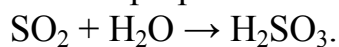
SO_2 можна також отримати під час спалювання сірки $S + O_2 \rightarrow SO_2$.

У лабораторії – при дії концентрованої H_2SO_4 на мідні ошурки:

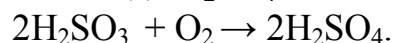


SO_2 – типовий кислотний оксид: взаємодіє з основними оксидами і гідроксидами з утворенням сульфітів: $Na_2O + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3$.

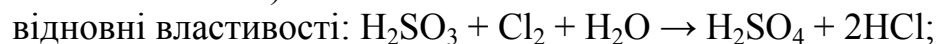
При розчиненні SO_2 у воді утворюється **сульфітна (або сірчиста) кислота**:



Це двоосновна кислота середньої сили, яка існує лише у розбавлених розчинах, на повітрі окиснюється до H_2SO_4 .

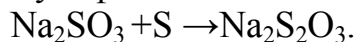


Сульфітна кислота проявляє окисно-відновні властивості (але більш характерними для неї є відновні властивості):



H_2SO_3 утворює середні солі – сульфіти та кислі – гідросульфіти. Сульфіти активних металів при нагріванні розкладаються з утворенням сульфідів і сульфатів: $4Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + 3Na_2SO_4$.

Сульфіти здатні відновлювати вільну сірку:

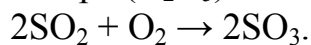


натрій тіосульфат

У ряду $H_2SO_3 \rightarrow H_2SeO_3 \rightarrow H_2TeO_3$ сила кислот зменшується, також зменшуються відновні властивості. Окисні властивості більше за всіх виражені у H_2SeO_3 .

Ступінь окиснення +6

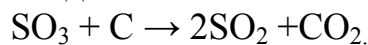
Серед триоксидів найбільше значення має сульфур (VI) оксид SO_3 – сірчаний ангідрид – прозора рідина, яку одержують окисненням SO_2 при температурі 400 – 600°C у присутності каталізатора (V_2O_5):



Також він утворюється при термічному розкладанні сульфатів та піросульфатів:



SO_3 – одна з найбільш реакційно здатних сполук сірки. Виявляє окисні властивості, наприклад:



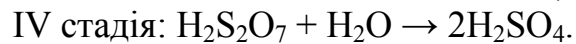
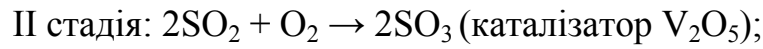
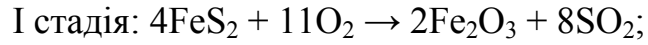
При розчиненні SO_3 у воді утворюється сильна сульфатна (сірчана) кислота.

Безводна сульфатна кислота H_2SO_4 – один з найважливіших продуктів хімічної індустрії. Це безбарвна олійста речовина з густиною 1,84 г/см³. Сульфатна кислота змішується з водою в будь яких співвідношеннях, цей процес супроводжується виділенням великої кількості теплоти, суміш навіть може закипіти, розбризкатися (тому необхідно додавати кислоту до води, а не

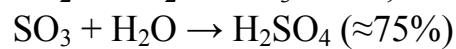
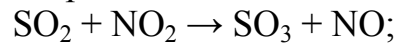
навпаки). Концентрована сірчана кислота використовується як осушувач газів, водовіднімаючий засіб.

Добувають її контактним та нітрозним способами. Під час виробництва сульфатної кислоти SO_3 розчиняють не у воді, а в концентрованому розчині сульфатної кислоти, оскільки газоподібний SO_3 при розчиненні у воді реагує з водяною парою над поверхнею води, утворюючи значну частину H_2SO_4 у вигляді туману. Розчин SO_3 у H_2SO_4 носить технічну назву „олеум”. У промисловості добувають олеум, що містить 20-65% SO_3 . Для добування концентрованої H_2SO_4 олеум змішують із сульфатною кислотою, що містить деяку кількість води.

При контактному способі виробництва сірчаної кислоти відбуваються наступні процеси:

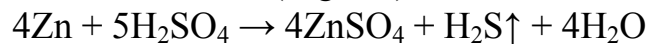


Нітрозний спосіб:



Концентрована сірчана кислота – досить сильний окисник.

Активні метали (Mg, Zn) здатні відновлювати концентровану H_2SO_4 до H_2S , S або SO_2 .

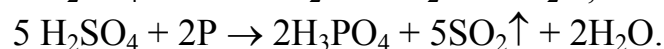
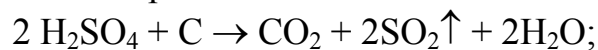


Cu, Ag, Hg відновлюють H_2SO_4 до SO_2 :

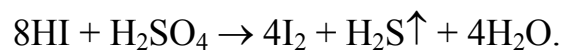


При дії концентрованої кислоти на Fe, Mn, Ti, V, Cr, Al тощо відбувається пасивація – утворюються оксидні плівки металів із високим ступенем окиснення.

Концентрована H_2SO_4 здатна окиснювати C, P, S:

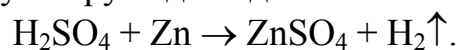


Бромоводень і йодоводень під дією концентрованої H_2SO_4 окиснюються до вільних галогенів:



Розбавлена сірчана кислота не виявляє помітних окислювальних властивостей.

На відміну від концентрованої H_2SO_4 , розбавлена реагує лише з металами, що знаходяться в ряду напруги до водню:

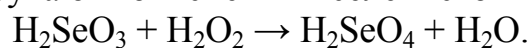


Солі сульфатної кислоти – сульфати, добре розчиняються у воді. Мають схильність до утворення гідратів. Погано розчинними є BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 . Сульфати характеризуються високою термічною стійкістю, при сильному нагріванні розкладаються з виділенням оксиду металу, SO_2 та O_2 .

Гідрогенсульфати під час нагрівання утворюють піросульфати або дисульфати, солі дисульфатної кислоти:



Селеновий ангідрид SeO_3 – біла гігроскопічна речовина, подібна за багатьма властивостями до SO_3 . SeO_3 – дуже сильний окисник. При розчиненні у воді утворює *селенову кислоту* H_2SeO_4 . Її добувають окисненням селенистої кислоти концентрованим розчином пероксиду водню:



TeO_3 – біла нестійка тверда сполука, на відміну від SO_3 та SeO_3 практично не гідратується,

але швидко взаємодіє з лугами з утворенням телуратів. Відновні властивості TeO_3 виражені значно менше, ніж у SeO_3 .

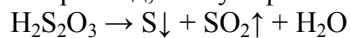
Телурову кислоту синтезують окисненням телуру діоксиду чи телуру, а також обмінними реакціями. Ортотелурова кислота H_6TeO_6 – тверда кристалічна речовина без кольору, добре розчинна у воді.

У ряду $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_5\text{TeO}_6^-$ спостерігається немонотонна зміна термодинамічної стабільності та окисної здатності: селенова кислота та її солі термодинамічно є менш стабільними. Окислювальні властивості більше за всіх виражені у H_2SeO_4 : вона виділяє хлор з концентрованої HCl , розчиняє без нагрівання мідь і навіть золото:

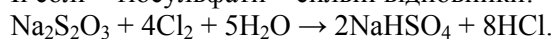


Сульфур утворює велику кількість окисненних кислот, де формальна ступінь окиснення Сульфуру складає +2, +5 тощо. Крім розглянутих вище кислот, необхідно відзначити *тіосульфатну кислоту* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, *дітіонову та політіонові кислоти* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ та $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_n$, *пероксодісірчану* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, *пероксомonosірчану* H_2SO_5 , *галогенсульфонової кислоти* HSO_3X . Всі ці кислоти зручно розглядати як результат формального заміщення в H_2SO_4 кінцевого атому кисню чи гідроксильної групи на ізоелектронні групи.

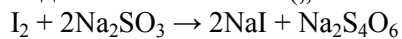
Наприклад, тіосульфатна кислота нестійка сполука, яка розкладається за реакцією:



Її солі – тіосульфати – сильні відновники:

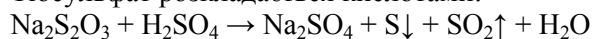


На цій реакції засновано використання натрій тіосульфату в промисловості для зменшення надлишку хлору в процесі відбілювання тканин („антихлор”). Тіосульфат натрію застосовується в йодометричному титруванні:



натрій тетратіонат.

Тіосульфат розкладається кислотами:



3.8 Використання

Халькогени та їхні сполуки широко використовуються в промисловості, сільському господарстві, побуті. Основні сфери застосування халькогенів та їхніх сполук наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Застосування халькогенів та їхніх сполук*

Сфера застосування	Оксиген	Сульфур	Селен	Телур
1	2	3	4	5
Металургія, обробка металів	для інтенсифікації процесів; випалювання вуглецю при виплавці сталі; зварювання та різання металів (киснево-ацети-ленові пальники)	сульфіди – сировина для одержання металів; у збагаченні металевих руд при відокремленні їх від пустої породи флотацією; H_2SO_4 – для травлення сталей; виплавляння кольорових металів електрохімічним способом	для створення дрібно-зернистої структури сталі	для легування сплавів свинцю та міді, сталей; для відбілювання чавуну
Хімічна промисловість	для інтенсифікації процесів окиснення; виробництво сульфатної та нітратної кислот тощо	у першу чергу – виробництво сульфатної кислоти, яка використовується для отримання синтетичних волокон, фарбників, вибухових речовин, миючих засобів тощо	у якості каталізатору процесів гідрогенізації та дегідро-генізації	

Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна тощо)	H_2O_2 , O_3 – для відбілювання тканин, деревини, шкіри тощо	сірка – вулканізатор каучуку; SO_2 – для відбілювання вовни; H_2SO_4 – у виробництві синтетичних волокон, віскози; сульфіді, полісульфіди, мідний купорос; алюмокалієві галуни $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – у шкіряній промисловості для протравлювання; сульфіти та піросульфіти – у якості відбілювачів паперової маси; $Ca(HSO_4)_2$ – у переробці деревини в сульфатну целюлозу, з якої потім отримують папір		у процесі вулка-нізації каучуку
Медицина	O_2 – в дихальних апаратах; «кисневі коктейлі» – для покращення процесів обміну; підшкірно вводять при трофічних виразках, гангрені; 3% розчин H_2O_2 – антисептик	сірка входить до складу протимікробних засобів, використовується для лікування захворювань шкіри (псоріаз, себорея та ін.); входить до складу антибіотиків, радіозахисних засобів; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – седативна, спазмолітична, діуретична дія; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ – проти-запальна, протиалергічна, дезінфікуюча дія	як мікродобавки в складі вітамінних препаратів, лікарських засобів; перспективні препарати для лікування онкологічних захворювань	

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5
Харчова промисловість	O_3 для знезара-жування питної води; як бактери-цидний засіб	SO_2 – для знешкодження пліснявих грибків у підвалах, винних діжках, бродильних чанах; для відбілювання борошна, цукру; як консервант; натрію тіосульфат – харчова добавка E 539	у складі біологічно активних добавок	
Будівництво та силікатна промисловість		для отримання сірко-бетону; глауберова сіль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – для виробництва скла; в'язучі матеріали – гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, алебастр $2CaSO_4 \cdot H_2O$ – у будівництві	у силікатній промисловості, забарвлює скло червоний колір	в процесах варки спеціального скла (TeO_2); для забарвлення скла і емалей.
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	окисник палива, в тому числі ракетного	сульфіди – в сухих батареях Li/S, Na/S; сульфатна кислота – електроліт у свинцевих акумуляторах	телуриди лантаноїдів, їхніх сплавів та сплавів з селенідами металів – виробництво термоелектро-генераторів з високим ККД	

				При виробництві свинцево-кислотних акумуляторів (телур збільшує строк служби та питомі характеристики акумуляторів); CdTe – у сонячних батареях
Сільське господарство		H ₂ SO ₄ – для отримання добрив; отрутохімікатів, наприклад, CuSO ₄ ·5H ₂ O; FeSO ₄ ·7H ₂ O – для конзервації деревини	у складі біологічно активних добавок	

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

Головна сфера застосування селену і телуру – радіотехніка, де вони використовуються як напівпровідники (плумбуму, бісмуту, сурми, цезію та ін. селеніди та телуриди). На основі селену виготовляють фотоелементи, фоторезистори. Сплави кадмію-меркурію-телуру – вузькозонні напівпровідники, застосовуються для виявлення старту ракет, для спостереження з космосу (одні з найбільш дорогих матеріалів у радіоелектроніці).

Полоній -210 в сплавах з берилієм та бором використовується для виготовлення компактних та дуже потужних нейронних джерел. Самостійно, а також у сплавах зі свинцем, ітрієм – для виробництва потужних та компактних джерел тепла для автономних установок. Його застосовують у медицині як джерело нейтронів для опромінення ракових пухлин. Полоній як ядерний детонатор у сплаві з ізотопом літію є стратегічним матеріалом, його зберігання повинне бути під контролем держави у зв'язку із загрозою ядерного тероризму.

3.9 Біологічна роль та токсикологія

Кисень необхідний для життя – він бере участь у процесах дихання живих організмів. Озон – отруйний газ, має різку подразнюючу дію, може викликати набряк легенів. Пероксиди при утворенні в організмі викликають оксидативний стрес.

Сульфур – важливий біогенний елемент, входить до складу амінокислот, коферментів, вітамінів, приймає участь в окисно-відновних процесах у клітинах. Серед неорганічних сполук сульфуру дуже токсичним є сірководень – сильна нервова отрута. Вдихання викликає запаморочення, головний біль, нудоту, а значні концентрації призводять до коми, судом, набряку легенів і навіть до летального результату. За невеликих концентрацій досить швидко виникає адаптація до неприємного запаху «тухлих яєць», і він перестає відчуватися. Сульфуру оксиди мають подразнюючу, загальнотоксичну дію, порушують вуглеводний і білковий обмін, інгібують ферменти.

Селен входить до складу білків у вигляді амінокислоти селеноцистеїна. Виконує роль каталізатору ряду ферментативних процесів, регулює окисно-відновні процеси, є стабілізатором мембран. Біологічна роль Телуру не з'ясована. Більшість неорганічних сполук селену та телуру є токсичними, в результаті потрапляння в організм викликають нудоту, бронхіти, пневмонію; мають загальнотоксичну дію, в першу чергу призводять до ураження нирок, печінки, центральної нервової системи.

Полоній-210 – високотоксичний, його не можна брати руками – це викличе променеве ураження шкіри і, можливо, всього організму. Він накопичується у тютюні, завдаючи шкоди здоров'ю курця. Подібно гомологам селену та телуру, полоній накопичується в печінці, нирках,

кістковому мозку.

Контрольні питання

1. Як змінюються радіуси, йонізаційні потенціали, спорідненість до електрона та електронегативність у ряду Оксиген – Полоній?
2. Розгляньте будову атомів та валентні стани елементів VI A групи.
3. Як і чому змінюється агрегатний стан та склад простих молекул у ряду O – Po?
4. Проілюструйте за допомогою відповідних рівнянь реакцій характер зміни окисно-відновних властивостей у ряду Оксиген – Полоній.
5. Дайте порівняльну характеристику зміни фізичних та хімічних властивостей водневих сполук елементів VI A групи.
6. Охарактеризуйте властивості Оксигену. Чому вони відрізняються від властивостей інших елементів підгрупи?
7. Проілюструйте за допомогою відповідних рівнянь реакцій окисно-відновні властивості H_2O_2 . На чому ґрунтується його застосування в медицині?
8. Як змінюється стійкість, кислотні властивості та окисно-відновна здатність у ряду $H_2SO_3 \rightarrow H_2SeO_3 \rightarrow H_2TeO_3$?
9. Охарактеризуйте властивості сульфатної кислоти. Наведіть методи її добування. Де в промисловості застосовують сульфатну кислоту?
10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $S \rightarrow H_2S \rightarrow Na_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow S$;
 $SO_2 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7$;
 $KMnO_4 \rightarrow O_2 \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow I_2$.

4 p-ЕЛЕМЕНТИ V А ГРУПИ

План

- 4.1 Загальна характеристика елементів V А групи.
- 4.2 Знаходження у природі.
- 4.3 Фізичні властивості та алотропія.
- 4.4 Способи добування простих речовин.
- 4.5 Хімічні властивості простих сполук.
- 4.6 Водневі сполуки елементів V А групи.
- 4.7 Оксигенвмісні сполуки елементів V А групи.
- 4.8 Використання.
- 4.9 Біологічна роль та токсикологія.

4.1 Загальна характеристика елементів V А групи

До елементів V А групи належать Нітроген ${}^7\text{N}$, Фосфор ${}^{15}\text{P}$, Арсен ${}^{33}\text{As}$, Стибій ${}^{51}\text{Sb}$ та Бісмут ${}^{83}\text{Bi}$. За аналогією з галогенами та халькогенами для них запропонована загальна назва «пніктогени» (в перекладі з грецької – задушливі, ті, що мають поганий запах, які особливо відноситься до водневих сполук цих елементів).

В основному стані атоми елементів V А групи мають електронну конфігурацію зовнішнього шару ns^2np^3 , з трьома неспареними *p*-електронами. В ряду N – P – As – Sb – Bi розміри атомів збільшуються, а енергії йонізації зменшуються, що призводить до підсилення металевих властивостей: у вільному вигляді Нітроген та Фосфор – типові неметали, Арсен та Стибій – металоїди, Бісмут – метал. Зі зростанням радіуса збільшуються і координаційні числа (КЧ) атомів. Для Нітрогену характерні координаційні числа 1–4, для Фосфору зазвичай реалізується КЧ = 4, але в сполуках з галогенами КЧ може досягати 6, Арсен та Стибій проявляють КЧ 4, 6, а бісмут – 7, 8, 9.

Внаслідок невеликого радіуса та високої електронегативності Нітроген відрізняється від інших елементів своєї підгрупи. Відсутність у нього енергетично доступного вакантного *d*-підрівня призводить до того, що атом Нітрогену може утворювати не більше чотирьох ковалентних зв'язків, в тому числі один зв'язок за донорно-акцепторним механізмом.

У зв'язку із зростанням радіуса атома і зменшенням перекриття атомних *p*-орбіталей, міцність одинарних σ -зв'язків у ряду N–P–As–Sb–Bi зменшується. Менша міцність зв'язку N–N порівняно зі зв'язком P–P зумовлена малим розміром атомів Нітрогену та виникаючим внаслідок цього сильним міжелектронним відштовхуванням. Міцність кратних зв'язків, навпаки, зменшується із зростанням розміру атомних орбіталей, та, як наслідок, послабленням їх перекриття за π -типом. Таким чином, найміцнішими виявляються кратні (потрійні) зв'язки для Нітрогену. Для Фосфору та Арсену енергетично вигіднішим є утворення одинарних зв'язків.

Елементи V А групи виявляють різні ступені окиснення. Для Нітрогену характерний весь спектр – від -3 до +5 (-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5). Для Фосфору негативні ступені окиснення є менш характерними, ніж для Нітрогену. В той же час стійкість сполук з вищим ступенем окиснення збільшується, що пов'язано зі зменшенням електронегативності атома Фосфору, зменшенням енергії йонізації та збільшенням міцності зв'язків. Арсен та Стибій у сполуках мають ступені окиснення -3, +3 та +5, а для Бісмуту найстійкішими є сполуки зі ступенем окиснення +3.

Елементи V А групи в ступені окиснення +3 зберігають неподілену електронну пару, яка зумовлює їх стехіометрію та донорні властивості.

Завдяки сумарній дії різних факторів (зростання атомного радіуса, зменшенню *pp*-*pp*-перекриття, збільшенню ступеня екранування зовнішніх електронів) стійкість та окисювальна здатність сполук Фосфору на наступних за ним елементів підгрупи змінюється немонотонно (вторинна періодичність) – вищий ступінь окиснення є найбільш стійким для Фосфору та Стибію, в той же час сполуки Арсену та особливо Бісмуту зі ступенем окиснення +5 часто є

нестійкими чи взагалі не існують. Сполуки Бісмуту(V) – сильні окисники.

Для кисневих сполук Фосфору та, в меншій мірі, для наступних елементів групи має місце *рп-дп* – перекриття, яке підвищує кратність зв'язку E–O та збільшує його енергію. Тому сполуки Фосфору практично не виявляють окиснювальних властивостей, на відміну від аналогічних сполук Нітрогену.

4.2 Знаходження у природі

У вигляді простої сполуки – азоту N_2 – в природі знаходиться лише Нітроген (його вміст у повітрі складає приблизно 78%). Вміст Нітрогену в земній корі складає $2,5 \cdot 10^{-3}$ мас.%. З природних мінералів промислове значення має чілійська ($NaNO_3$) та калійна (KNO_3) селітри.

Фосфор зустрічається у вигляді фосфатів, його вміст у земній корі складає 0,1 мас.%. Найбільш розповсюдженими мінералами є апатити – гідроксоапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$, фторапатит $Ca_5(PO_4)_2F$, а також фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$.

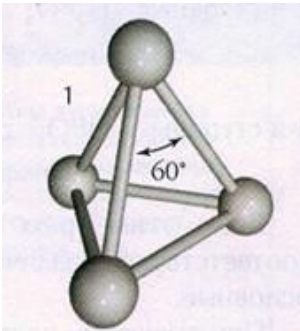
Арсен ($1,5 \cdot 10^{-4}$ мас.%), Стубій ($2 \cdot 10^{-5}$ мас.%), Бісмут ($5 \cdot 10^{-6}$ мас.%) зустрічаються переважно у вигляді сульфідів – аурипігменту As_2S_3 , антимоніту або стибійного блиску Sb_2S_3 , бісмутового блиску Bi_2S_3 , арсенопіриту $FeAsS$, тетрадиміту Bi_2Te_2S , а також оксигенвмісних сполук, наприклад, скородиту $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, бісмутової охри Bi_2O_3 тощо.

4.3 Фізичні властивості та алотропія

За звичайних умов азот N_2 – газ без кольору, запаху і смаку, малорозчинний у воді (2,3 мл/100г H_2O при $0^\circ C$). Міцний внутрішньомолекулярний зв'язок, невеликий розмір та неполярність молекули N_2 є причинами слабкої міжмолекулярної взаємодії, тому азот має низькі температури плавлення та кипіння ($-210^\circ C$ та $-196^\circ C$ відповідно).

Всі інші елементи V А групи за кімнатної температури – тверді речовини, мають декілька алотропних модифікацій.

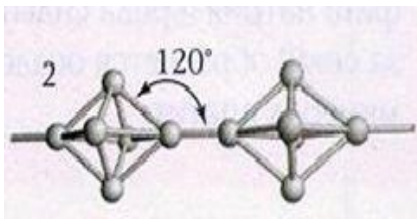
Для Фосфору відомі три алотропні видозміни: білий, червоний та чорний (рисунок 4.1). Білий фосфор – м'яка кристалічна речовина, схожа на віск з неприємним часниковим запахом. Білий фосфор – дуже отруйний, хімічно активний, легко самозаймається на повітрі, тому його зберігають під шаром води, в якій він практично не розчиняється. Добре розчиняється у сірковуглеці CS_2 (якщо цим розчином зробити



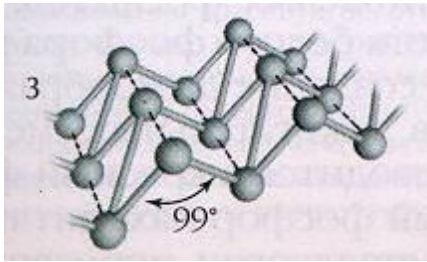
напис



на стіні або змочити гніт свічки, то через деякий час, завдяки випаровуванню сірковуглецю, невидимий напис на стіні стане видимим, а свічка самозайметься). Білий фосфор (рисунок 4.2) має молекулярну ґратку, у вузлах якої знаходяться тетраедричні молекули P_4 . Білий фосфор – сильна отрута, при нагріванні до $320^\circ C$ без доступу повітря перетворюється



у червоний фосфор.



Червоний фосфор (рисунок 4.3), на відміну від білого, не є отрутою, не розчиняється у сірковуглеці, не світиться у темряві. Червоний фосфор складається із угруповань P_8 та P_9 , пов'язаних містками з двох атомів фосфору. Червоний фосфор менш активний. Чорний фосфор (рисунок 4.4) – найбільш стійка модифікація, утворюється з білого за нагрівання до 220°C та за дуже високого тиску (1200 атм.). За зовнішнім виглядом він нагадує графіт та є напівпровідником.

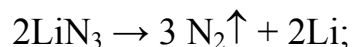
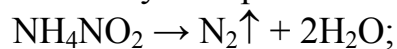
Арсен, стибій та бісмут, як і фосфор, існують у вигляді декількох модифікацій. Жовтий арсен As_4 за будовою нагадує білий фосфор. При зберіганні він самовільно перетворюється в більш стійку гексагональну форму, що за будовою нагадує чорний фосфор. Вона є найбільш стійкою також для стибію та бісмуту.

У ряду від фосфору до бісмуту зростають координаційні числа, з'являється металевий блиск, зменшується крихкість та збільшується електропровідність.

4.4 Способи добування простих речовин

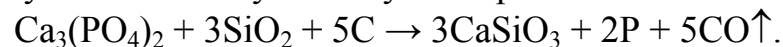
У промисловості **азот** отримують фракціонуванням зрідженого повітря. Для цього повітря під високим тиском переводять в рідкий стан, а потім шляхом випаровування відокремлюють азот від менш легкого компоненту – кисню (для азоту $T_{\text{кип.}} = -195,8^\circ\text{C}$, для кисню $T_{\text{кип.}} = -183^\circ\text{C}$).

У лабораторії азот одержують термічним розкладанням амоній нітриту, літій азиду або нагріванням суміші розчинів натрій нітриту та амоній хлориду:



$\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (азот, що утворюється внаслідок цієї реакції може бути забруднений домішками нітратної кислоти та нітроген оксиду, для видалення яких газ пропускають крізь підкислений розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

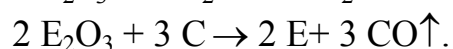
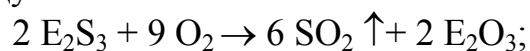
Фосфор у промисловості одержують прожарюванням суміші подрібненого фосфориту або апатиту з піском та вугіллям у електричних печах за температури 1500°C без доступу повітря:



Фосфор виділяється у вигляді парів, які конденсуються в приймачі під водою у вигляді білого фосфору.

Крім фосфатів, можна відновлювати, наприклад, метафосфатну кислоту.

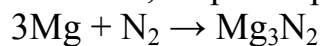
Арсен, стибій та бісмут одержують випалом сульфідних руд з подальшим відновленням оксиду коксом:



4.5 Хімічні властивості простих сполук

Взаємодія з простими речовинами:

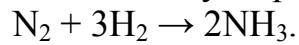
Молекулярний азот має дуже низьку реакційну здатність, що зумовлено наявністю в молекулі N₂ потрійного зв'язку, а також неполярністю молекули. За кімнатної температури азот реагує лише з літієм, а при нагріванні з багатьма металами, наприклад, при 300°C:



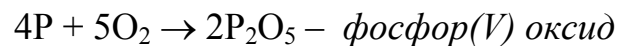
магній нітрид

За температури електричної дуги (близько 3000°C) азот взаємодіє з киснем: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$.

За температури $\approx 450^\circ\text{C}$, тиску 30 МПа, та за присутності каталізатора (Fe або Al₂O₃), азот реагує з воднем з утворенням аміаку:

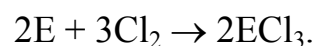


Реакційна здатність *P, As, Sb, Bi* більш висока, ніж азоту. Так, під час згорання на повітрі *фосфор* утворює фосфатний ангідрид P₂O₅ (за нестачі кисню – P₄O₆):



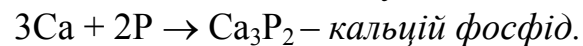
As, Sb, Bi окиснюються до триоксидів E₂O₃.

Також інтенсивно перебігає реакція з *галогенами*:



В надлишку хлору фосфор та стибій утворюють пентахлориди ECl₅.

В результаті нагрівання з *металами* в інертній атмосфері *P, As, Sb, Bi* утворюють фосфіди, арсеніди, антимоніди та бісмутіди відповідно, (стехіометричні та нестехіометричні) наприклад:



Взаємодія з кислотами та лугами наведена в таблиці 4.1:

Таблиця 4.1 – Взаємодія простих речовин з кислотами та лугами

Е	Кислота-неокисник	Кислота-окисник	Луг
N ₂	Не реагує	Не реагує	Не реагує
P	Не реагує	$P+5HNO_{3(конц.)} \rightarrow H_3PO_4+5NO_2\uparrow+H_2O$	$4P_{білий}+3KOH+3H_2O \rightarrow PH_3\uparrow+3KH_2PO_2$
As	Не реагує	$As+5HNO_{3(конц.)} \rightarrow H_3AsO_4+5NO_2\uparrow+H_2O$	$2As+6NaOH_{(розплав)} \rightarrow 2Na_3AsO_3+3H_2\uparrow$
Sb	$2Sb+12HCl_{(конц.)} \rightarrow 2H_3[SbCl_6]+3H_2\uparrow$	$2Sb+10HNO_{3(конц.)} \rightarrow Sb_2O_5+H_2O+10NO_2\uparrow+4H_2O$	Не реагує
Bi	Не реагує	Не реагує з HNO _{3(конц.)} , пасивація; $Bi+4HNO_{3(розб.)} \rightarrow Bi(NO_3)_3+NO\uparrow+2H_2O$	Не реагує

4.6 Водневі сполуки елементів V А групи

Ступінь окиснення -3

Всі елементи V А групи утворюють з воднем сполуки EH₃, але їхня стійкість різниться. Стибін SbH₃ та особливо бісмутин BiH₃ є дуже нестабільними. За кімнатної температури гідриди елементів V А групи – гази без кольору з характерним різким запахом. Молекули EH₃ мають форму тригональної піраміди.

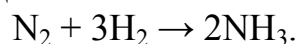
У ряду NH₃ – PH₃ – AsH₃ – SbH₃ – BiH₃ із зростанням радіуса атома Е збільшується довжина зв'язку Е–Н. Одночасно зменшується перекриття орбіталей, що призводить до зниження міцності зв'язку Е–Н та стійкості молекул EH₃. Реакція утворення гідриду є екзотермічною тільки для аміаку, але навіть він розкладається вже за температури 400°C. BiH₃ за температури 25°C існує тільки впродовж декількох хвилин.



Зв'язок N–H є дуже полярним, що пояснюється високою електронегативністю нітрогену, а також більшим внеском атомних орбіталей нітрогену в молекулярні орбіталі аміаку, більшим сумарним дипольним моментом. Зменшення донорних властивостей незв'язуючої електронної пари призводить до того, що здатність до утворення йону EH₄⁺ для фосфіну значно менша, а для арсину практично не існує.

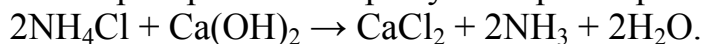
Температури плавлення та кипіння в ряду NH₃ – PH₃ – AsH₃ – SbH₃ змінюються немонотонно. Високі температури фазових переходів NH₃ пов'язані з наявністю водневих зв'язків, що відсутні у випадку інших гідридів. Зростання температур плавлення та кипіння при переході від PH₃ до SbH₃ пов'язане з підсиленням міжмолекулярної взаємодії.

Добування: Взаємодією простих речовин у промисловості отримують лише **аміак NH₃** за реакцією:

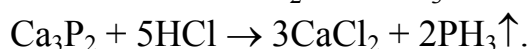
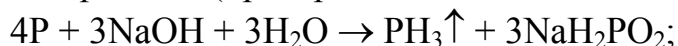


Промисловий синтез аміаку впровадив німецький хімік Ф. Габер і в 1918 році отримав за це Нобелівську премію. Реакцію проводять за температури 400-500°C та за підвищеного тиску (від 10 до 300 атм. залежно від апаратури). Для прискорення реакції додають каталізатор – губчасте залізо з добавками калій, кальцій, магній, кремній оксидів.

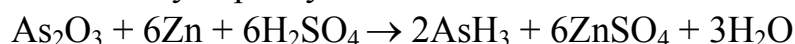
В лабораторії аміак отримують при нагріванні за реакцією:



Фосфін PH_3 (прозорий газ із запахом гнилої риби), як правило, отримують за реакціями:



Арсен гідрид або арсин AsH_3 (прозорий, дуже отруйний газ з часниковим запахом) утворюється при відновленні сполук арсену:



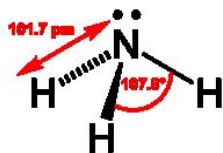
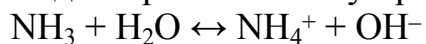
Арсин є нестійким і під час нагрівання розкладається на водень і вільний арсен, який утворює на холодних частинах приладу чорний наліт (арсенове дзеркало), що є якісною реакцією на арсен.

Для водневих сполук EH_3 найбільш характерними є реакції взаємодії з водою, реакції окиснення та заміщення атома гідрогену.

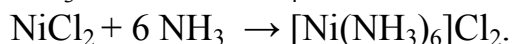
При переході від аміаку до фосфіну розчинність у воді та основні властивості різко зменшуються. Фосфін, арсин, стибін – малорозчинні у воді речовини. У водних розчинах вони практично не проявляють основних властивостей. Фосфін в той же час є кислотою (але кислотні властивості дуже слабкі): активні метали заміщують в ньому один гідроген, з утворенням фосфонідів MePH_2 .

Аміак, на відміну від гідридів інших пніктогенів, дуже добре розчиняється у воді (один об'єм води розчиняє 1200 об'ємів NH_3), це пояснюється утворенням водневих зв'язків та гідратів $\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ різного складу. Аміак легко випаровується, тому навіть розбавлені розчини мають характерний запах.

Водний розчин аміаку проявляє властивості слабкої основи:

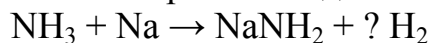


Наявність вільної sp^2 -гібридної електронної пари зумовлює його донорні властивості – здатність взаємодіяти з кислотами з утворенням солей амонію, а також утворювати комплексні сполуки – аміакати:

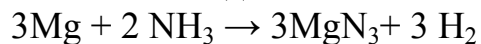


Солі амонію характеризуються низькою термічною стійкістю, розкладаються при нагріванні до різних продуктів в залежності від кислотного залишку.

Лужні метали при взаємодії з аміаком утворюють аміді:



Інші метали взаємодіють з аміаком з утворенням нітридів:



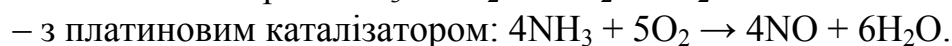
Крім стехіометричних нітридів можливе утворення нестехіометричних сполук, наприклад, TiN .

Фтор миттєво окиснює аміак до NF_3 . В присутності інших галогенів відбувається заміщення атомів водню, продукти реакції якого залежать від кислотності, температури, стійкості утворюваних сполук.

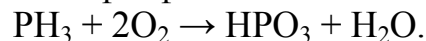
Відновні властивості:

Атоми елементів у EH_3 знаходяться у нижчому ступені окиснення, тому гідриди проявляють відновні властивості.

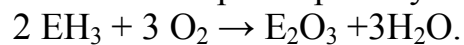
На повітрі *аміак* не горить, але згорає в атмосфері кисню:



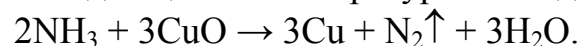
Фосфін утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші, а при підпалюванні згорає з утворенням метафосфатної кислоти:



Арсин та стибін при згоранні утворюють триоксиди:

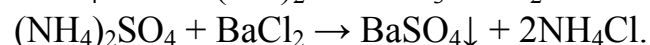
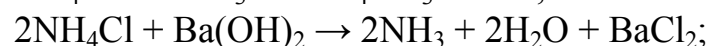
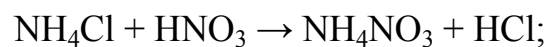


За підвищених температур *аміак* здатний відновлювати деякі оксиди до металів:

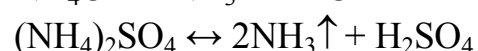


Фосфін, арсин та стибін є більш сильними відновниками, вони відновлюють солі важких металів.

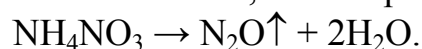
Солі амонію є більш стійкими, ніж солі фосфонію. Вони можуть взаємодіяти з кислотами, лугами та іншими солями:



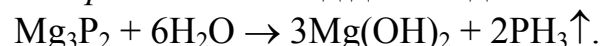
Солі амонію, в яких аніон не є окисником, при нагріванні розкладаються зворотно:



Якщо аніон окисник, то солі розкладаються до кінця:



Фосфіди металів під дією води повністю гідролізують:

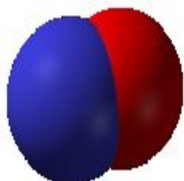
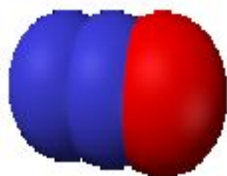


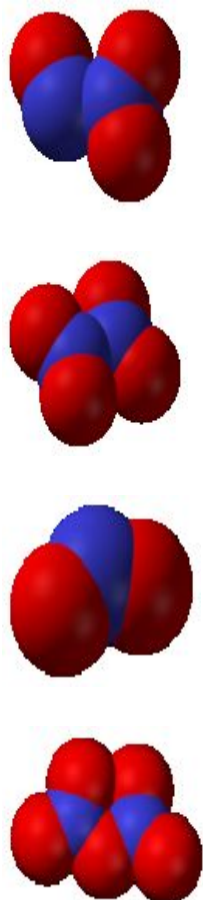
Крім *аміаку*, Нітроген утворює інші сполуки з воднем, наприклад, *гідразин* N_2H_4 (ступінь окиснення нітрогену **-2**). Гідразин – рідина з різким запахом, подібно до *аміаку* здатна до йонізації, більш слабка основа, ніж *аміак*, дуже сильний відновник. HN_3 – азотисто-воднева кислота (формальна ступінь окиснення нітрогену **-1/3** – HNN_2 , один атом нітрогену має ступінь окиснення +5, інший -3) – рідина без кольору, з різким запахом, вибухонебезпечна. Дуже сильний відновник, достатньо сильна кислота.

4.7 Оксигенвмісні сполуки елементів V А групи

Оксигенвмісні сполуки нітрогену

Нітроген з киснем утворює шість оксидів: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 (крім того, відомі ще два нестійкі оксиди N_4O , NO_3). Перші два оксиди несполетворні. Інші при взаємодії з водою утворюють відповідні кислоти – нітритну та нітратну.



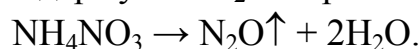


Всі оксиди азоту можна отримати при взаємодії металів різної активності з азотною кислотою або розкладанням нітратів при температурі. Тільки NO можна отримати прямим синтезом з простих речовин за високих температур (він також утворюється в атмосфері при грозових розрядах).

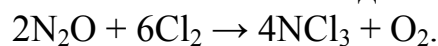
Ступінь окиснення +1:

Нітроген(I) оксид, N₂O – прозорий газ без запаху, із солодким присмаком, малорозчинний у воді. При вдиханні у значних кількостях збуджує нервову систему, тому має ще назву „звеселяючий газ”.

Одержують N₂O за розкладанням при 200°C амоній нітрату:



З водою, кислотами та лугами N₂O не реагує. Має окисні властивості, але при взаємодії з сильними окисниками поводить себе як відновник:



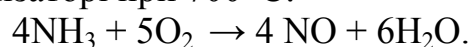
Ступінь окиснення +2:

Нітроген(II) оксид, NO – прозорий газ, розчиняється у воді, але не реагує з нею.

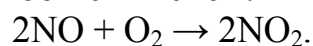
У лабораторії його отримують за реакцією:



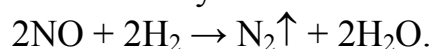
У промисловості NO отримують каталітичним окисненням NH₃ на платино-родієвому каталізаторі при 700 °C:



У реакціях NO, як правило, проявляє відновні властивості – знебарвлює розчин KMnO₄, легко окиснюється киснем:



Але може бути і окисником:



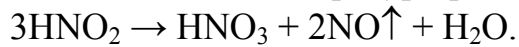
Ступінь окиснення +3:

Нітроген(III) оксид, N_2O_3 – темно-синя рідина (одночасно існує також у газоподібному та твердому стані). Вже за низьких температур розкладається на NO та NO_2 :



З водою N_2O_3 утворює нітритну кислоту: $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$.

HNO_2 – слабка, нестійка кислота, проявляє окисно-відновну двоїстість, існує лише в розбавлених розчинах, з підвищенням температури розкладається:



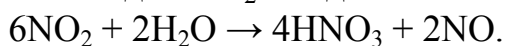
Ступінь окиснення +4:

Нітроген(IV) оксид, NO_2 – газ бурого кольору з характерним запахом, добре розчинний у воді. NO_2 димеризується при охолодженні з утворенням безбарвної рідини N_2O_4 .

Одержати його можна при дії на мідь концентрованої нітратної кислоти або розкладанням при нагріванні нітратів металів, які знаходяться в ряду напруг від магнію до міді:



Взаємодію NO_2 з водою можна записати таким чином:

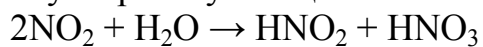


NO здатний окиснюватись киснем повітря, тому єдиним продуктом взаємодії NO_2 з водою в присутності надлишку повітря є нітратна кислота:



Ця реакція використовується для одержання азотної кислоти у промисловості.

NO_2 – сильний відновник, в атмосфері якого згорають сірка, карбон, багато металів. Його можна вважати змішаним ангідридом нітратної та нітритної кислот, тому що при розчиненні у воді він утворює суміш цих кислот:

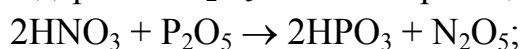


нітритна нітратна
кислота кислота

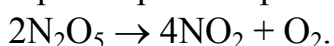
Ступінь окиснення +5:

Нітроген(V) оксид або азотний ангідрид, N_2O_5 – біла тверда кристалічна речовина, сильний окисник, проявляє кислотні властивості: в результаті розчинення у воді утворює азотну кислоту, з лугами утворює солі азотної кислоти – нітрати.

Одержати N_2O_5 можна за реакцією:

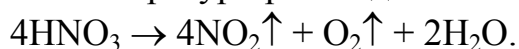


При нагріванні розкладається за рівнянням:



HNO_3 – *нітратна або азотна кислота* – летка безбарвна рідина з різким запахом, змішується з водою у будь-яких відношеннях, $T_{пл} = -42^\circ C$, $T_{кип} = 83^\circ C$.

За температури розкладається з виділенням NO_2 , який забарвлює її у жовтий колір:



Вперше азотну кислоту отримав У.Ф. Глаубер під дією сульфатної кислоти на селітру. Нині цей спосіб застосовують у лабораторії для отримання азотної кислоти: $NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$.

У промисловості застосовується аміачний спосіб одержання азотної кислоти:

$$5O_2 + 4NH_3 \rightarrow 4NO\uparrow + 6H_2O$$
$$4NO + 2O_2 \rightarrow 4NO_2\uparrow$$
$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

Аміачний спосіб дозволяє отримати 50% азотну кислоту. 98% HNO_3 одержують перегонкою 50% азотної кислоти в присутності H_2SO_4 . Також нітратну кислоту отримують дуговым способом, перша стадія цього процесу – утворення NO з простих речовин при 3000°C .

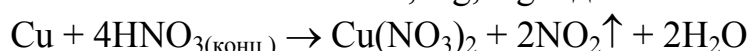
Азотна кислота – сильний електроліт і сильний окисник, тому деякі метали при дії азотної кислоти пасивуються, інші відновлюють нітроген азотної кислоти до різних ступенів окиснення (залежно від природи відновника та концентрації кислоти), але *ніколи метали не витісняють водень з розчинів азотної кислоти*.

Концентрована азотна кислота має найбільш сильні окиснювальні властивості:

– з лужними і лужно-земельними металами Na , Ca , Ba , Mg вона відновлюється до N_2O , наприклад:



– з важкими металами Cu , Ag , Hg відновлюється до NO_2 , наприклад:



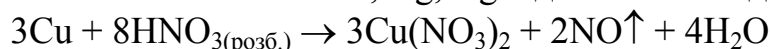
– з Fe , Cr , Al , Au , Pt – не взаємодіє.

Розбавлена азотна кислота:

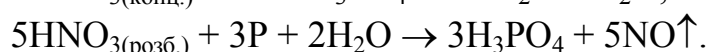
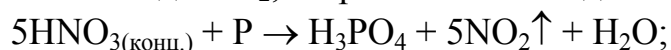
– з лужними, лужно-земельними металами та Fe відновлюється до NH_3 (NH_4NO_3), наприклад:



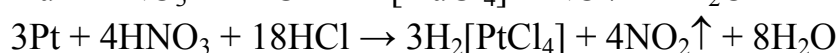
– з важкими металами Cu , Ag , Hg відновлюється до NO , наприклад:



При взаємодії *неметалів* (C , S , P , Si) з концентрованою азотною кислотою азот відновлюється до NO_2 , а з розбавленою – до NO , наприклад:



Суміш, яка складається з 1 об'єму концентрованої азотної кислоти і 3 об'ємів концентрованої соляної кислоти, називається „міцна (королівська, княжа) вода”, «царська водка». В цій суміші розчиняються навіть благородні метали, які з азотною кислотою не взаємодіють (це пояснюється утворенням дуже сильного, нестійкого окисника NOCl – нітрозилхлориду).

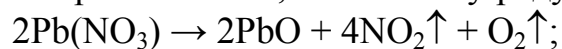


Солі азотної кислоти – нітрати, добре розчиняються у воді, при нагріванні розкладаються з виділенням кисню:

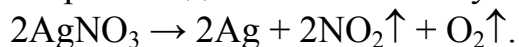
– нітрати лужних та лужноземельних металів розкладаються до нітритів:



– нітрати металів, які стоять у ряду напруг від Mg до Cu , розкладаються до оксиду металу:



– нітрати найменш активних металів (срібла, золота, платини) розкладаються при нагріванні до вільного металу:



Оксигенвмісні сполуки Фосфору, Арсену, Стибію та Бісмуту

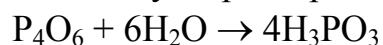
Ступінь окиснення +3

Оксиди E_2O_3 отримують при взаємодії простих речовин з киснем. Однак якщо у випадку з As , Sb , Bi оксиди утворюються навіть при надлишку кисню, то процес окиснення фосфору необхідно суворо контролювати. *Фосфор(III) оксид* P_2O_3 (завдяки наявності неподіленої електронної пари існує у вигляді димеру P_4O_6). P_4O_6 – біла пухка кристалічна речовина ($T_{\text{кип.}} = 174^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = 24^\circ\text{C}$), утворюється при повільному окисненні фосфору при 50°C та 90 мм.рт.ст.

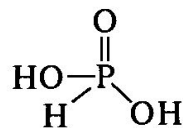
В інтервалі температур 20–50°C він окиснюється киснем повітря (у присутності слідів фосфору – самодовільно):

$P_4O_6 + 2O_2 \rightarrow P_4O_{10}$, цей процес супроводжується хемілюменісценцією та є причиною світіння білого фосфору.

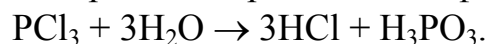
З водою утворює триоксофосфатну(V) кислоту:



Відповідно до структурної формули ця кислота є двохосновною:



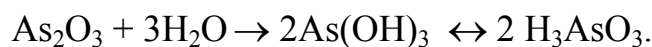
Утворюється при взаємодії фосфор трихлориду з водою:



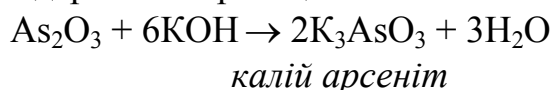
У вільному стані H_3PO_3 – безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді та спирті. Є достатньо сильним відновником (більш сильний відновник, ніж азотиста кислота), відновлює метали з їхніх солей.

У групі зверху вниз кислотний характер оксидів замінюється на основний:

Арсен(III) оксиду або арсеністому ангідриду As_2O_3 відповідає арсен(III) гідроксид – амфотерний гідроксид, у якого превалюють кислотні властивості:

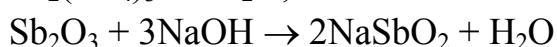


H_3AsO_3 – гідроген триоксоарсенат(III) існує лише у водному розчині. Солі цієї кислоти називаються арсеніти, їх можна одержати за реакцією:



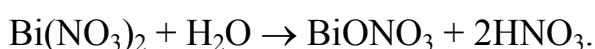
Сполуки арсену(III) мають відновні властивості, в результаті їх окиснення утворюються сполуки арсену(V).

Sb_2O_3 – стибій(III) оксид або стибатний ангідрид – амфотерний оксид: $Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$;



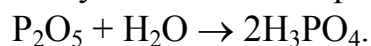
Bi_2O_3 – основний оксид, розчиняється в кислотах з утворенням солей бісмуту.

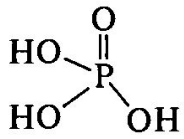
Бісмут(III) гідроксид, $Bi(OH)_3$ – дуже слабка основа, тому солі бісмуту (III) гідролізують з утворенням малорозчинних основних солей. Під час гідролізу $Bi(NO_3)_3$ часто утворюється оксосіль:



Ступінь окиснення +5

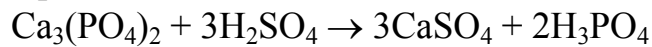
Фосфор(V) оксид – P_2O_5 (фосфорний ангідрид) – білий пухкий порошок, що розпливається на повітрі. Гексагональна модифікація, яка утворюється при згоранні фосфору в надлишку кисню, побудована з молекул P_4O_{10} . Енергійно взаємодіє з водою з утворенням складної суміші, що складається з метафосфатних кислот, які при кип'ятінні гідролізуються до ортофосфатної кислоти. Реакція супроводжується сильним розігріванням:



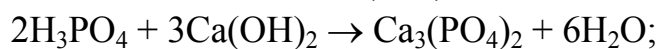
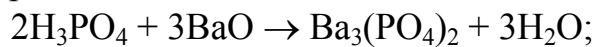


H_3PO_4 – ортофосфатна кислота – кислота середньої сили. Утворює середні солі фосфати, наприклад, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кислі солі гідрофосфати – CaHPO_4 , та дигідрофосфати – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Дигідрофосфати добре розчиняються у воді, а з гідрофосфатів та середніх фосфатів добре розчинними є лише солі лужних металів та амонію.

Значну кількість H_3PO_4 , яка йде на виготовлення добрив, у промисловості добувають при переробці апатитів. Більш чисту кислоту, яка використовується для отримання харчових фосфатів, одержують розчиненням P_2O_5 у гарячій воді. У лабораторії ортофосфатну кислоту можна отримати за реакцією:

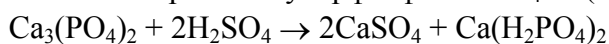


Фосфатна кислота, як і інші кислоти, реагує з гідроксидами, кислотами, основними оксидами та солями, наприклад:



Фосфати – використовують як мінеральні добрива. Найважливішими є:

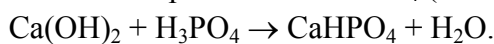
☞ простий суперфосфат $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, який отримують за реакцією:



☞ подвійний суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:

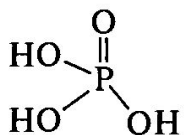


☞ преципітат CaHPO_4 (завдяки поганий розчинності у воді преципітат вносять переважно в кислі ґрунти):



☞ амофоси – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ – одержують шляхом взаємодії фосфатної кислоти з аміаком.

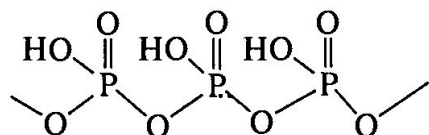
☞ нітрофоска – потрійне добриво, що містить азот, фосфор та калій. Його отримують сплавленням гідрофосфату амонію, нітрату амонію та хлориду або сульфату калію.



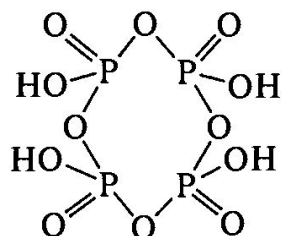
При підвищенні концентрації P_4O_{10} в системі $\text{P}_4\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ або під час нагрівання ортофосфатної кислоти утворюються поліфосфатні кислоти лінійної або циклічної будови. Найпростіший представник $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – пірофосфатна кислота, яка є сильнішою за ортофосфатну. Її отримують дегідратацією ортофосфатної кислоти при 210–230°C:



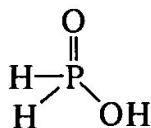
В результаті нагрівання пірофосфатної кислоти відбувається подальша конденсація з утворенням поліметафосфатної кислоти $(\text{HPO}_3)_n$, лінійного полімеру:



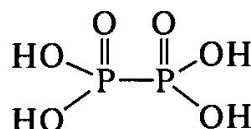
Крім того відомі циклічні метафосфатні кислоти $(\text{HPO}_3)_n$, наприклад, тетраметафосфатна кислота:



Фосфор утворює найбільшу кількість типів оксикислот та їхніх солей серед усіх елементів Періодичної системи. Крім розглянутих вище кислот, відомими є такі:

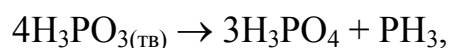


H_3PO_2 , фосфорноватиста (гіпофосфориста) кислота (ступінь окиснення фосфору +1);



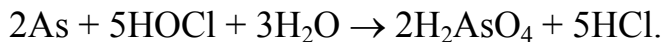
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, фосфорнувата (гіпофосфорна) кислота (ступінь окиснення фосфору +4).

У ряду $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2$ сила кислот зростає, збільшується здатність до розкладання та відновні властивості. Наприклад, H_3PO_2 легко розкладається при 50°C , H_3PO_4 – при нагріванні до 200°C , а поліметафосфатна кислота плавиться без розкладання:



As_2O_5 – вищий оксид арсену, *арсен(V) оксид*, або *арсеновий ангідрид* – біла, тверда речовина, утворюється під час прожарювання арсенової кислоти. H_3AsO_4 – *арсенова кислота*, добре розчинна у воді, менш сильна, ніж фосфатна. Її можна отримати при дії на арсен сильних

окисників, наприклад:



Арсенова кислота утворює три типи солей: K_3AsO_4 – арсенати, K_2HAsO_4 – гідроарсенати, KH_2AsO_4 – дигідроарсенати. У кислому середовищі арсенова кислота та її солі проявляють окисні властивості.

Стибій(V) оксид або стибійний ангідрид Sb_2O_5 має кислотні властивості. H_3SbO_4 – тетраоксостибатна(VI) кислота, її солі мають назву антимоніти, які отримують при окисненні Стибію сильними окисниками.

Для бісмуту ступінь окиснення +5 не є характерним. Сполуки зі ступенем окиснення елемента +5 є сильними окисниками. Вищий оксид бісмуту та бісмутова кислота H_3BiO_3 у чистому вигляді не виділені. Солі **бісмутати** можна отримати окисненням бісмуту оксиду чи гідроксиду в лужному середовищі.

4.8 Використання

Сполуки елементів V А групи – найважливіші промислові продукти. У великих масштабах виробляються мінеральні добрива (що містять нітроген та фосфор), аміак, нітратна та фосфатна кислоти. Крім наведених в таблиці 4.2 сфер застосування, сполуки елементів V А групи використовуються:

– рідкий азот – як холодоагент і для кріотерапії. Газоподібний азот, завдяки своїй інертності – для транспортування сировини у хімічній промисловості, у нафтохімії, для продувки резервуарів та трубопроводів; в електроніці для продувки областей, де не допускається наявність повітря. Азотна кислота застосовується для одержання вибухових речовин. Аміак використовується в холодильних установках.

– червоний фосфор застосовується у виробництві сірників; вибухових речовин; а також у якості газопоглинача у виробництві ламп. Білий – для виробництва напівпровідникових матеріалів. *Фосфати входять до складу миючих засобів (щорічне виробництво триметафосфату $(\text{NaPO}_3)_6$ перевищує мільйон тон)*, їх застосовують для усунення жорсткості води, так званий “фосфатний метод”. Також вони застосовуються в якості уповільнювачів горіння.

– арсен особливої чистоти використовується для *виробництва напівпровідникових матеріалів. Наприклад, галію арсенід – напівпровідник в лазерах, сонячних батареях, люмінесцентних світлодіодах.* Також він використовується в типографських сплавах (разом зі стибієм); сульфіді – у живопису в якості фарб; в піротехніці.

– стибій все більше застосовується як напівпровідник у виробництві діодів, інфрачервоних детекторів тощо. Sb_2O_3 , – найбільш важлива сполука стибію, використовується у виробництві оптичного скла, фарб, емалей, вогнестійких матеріалів, виготовлення сірників. Sb_2S_3 застосовується у виробництві сірників та гуми.

– бісмут також використовується як напівпровідник, наприклад, в термоелектричних приладах, в якості детекторів ядерного випромінювання; в приладах для вимірювання напруженості електромагнітного поля, його сплави – в автоматичних вогнегасниках; у якості запобіжників у паросилових установках; у якості припою; для отримання складних відливок у гіпсових формах; інтерметалід MnBi має унікальні магнітні властивості, його використовують для отримання сильних пластичних магнітів.

4.9 Біологічна роль та токсикологія

Нітроген – необхідний елемент для існування живих організмів (входить до складу амінокислот та нуклеїнових кислот). Вміст його в білкових молекулах досягає 17 мас.%. Перетворення атмосферного азоту в розчинні сполуки (аміак та його похідні) відбувається за допомогою мікроорганізмів (азот фіксуючі бактерії бобових рослин).

Таблиця 4.2 – Застосування елементів V групи та їхніх сполук*

Сфера застосування	Нітроген	Фосфор	Арсен	Стибій	Бісмут
1	2	3	4	5	
Металургія, обробка металів	N_2 – для захисту металів під час відпалу; рідкий азот – криогенне різання; HNO_3 – травлення; амоній хлорид – у лудінні та пайці металів (зникає оксидна плівка з металу)	червоний P – для виробництва фос-фористих бронз (з високою в'язкі-стю); фосфатна кислота – для травлення; фос-фати – в якості пасиваторів по-верхні металів; гіпофосфіти – відновники при нікелюванні по-верхонь	для легування сплавів Pb; $AsCl_3$ – при травленні металів	компонент багатьох важливих сплавів, наприклад, корозійностійких свинцевих бабітів – для підшипників; при гарячому цинкуванні заліза	компонент легкоплавких сплавів; для виробництва так званих «автоматних сталей», в сплавах на основі алюмінію (що полегшує їхню обробку на верстатах)
Хімічна промисловість	N_2 – виробництво аміаку; для створення інертної атмо-сфери при синтезі; NH_3 – виробництво HNO_3 , яка в свою чергу разом з нітратами – вироб-ництво орга-нічних фарбників, добрив, вибухових речовин, волокон, пластмас тощо	сполуки P широко застосовуються в органічному та неорганічному синтезі		Sb_2S_5 – для вулканізації каучуку	в якості каталізаторів; $NaBiO_3$ – як сильний окисник
Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна тощо)	NH_3 – у дублінні шкіри, забарвленні тканин; оксиди – виробництво штучного шовку; нітрати, нітриди – в текстильній, шкіряній промисловості	сполуки P – для вогнезахисного просочення тканин	арсену (III) оксид – консерву-вання хутра та шкіри	оксиди, галогеніди – в текстильній проми-словості, як протрава	у косметичній проми-словості (глянце -утворювач лаків, помад, тощо)
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	N_2 – виробництво коксу; гідразин – в якості палива; NO_2 – окисник ракетного палива	червоний P – у виробництві різних видів палива	сполуки – в сонячних батареях	у виготовленні пластин свинцевих акумуляторів	бісмут у вільному вигляді – в ядерних реакторах як теплоносії; електрод бісмуту -магнісвих та інших елементах
Будівництво та силікатна промисловість	нітриди – проти-морозні добавки до бетону	метафосфати солями чи оксидами перехідних металів утворюють забарвлене скло	оксиди – в оптичному скловарінні; для надання забарвлення склу	Sb_2O_5 , сульфідів – виробництво скла, кераміки	Bi_2O_3 – виробництво скла та кераміки (головним чином у якості флюсу)
Продовження таблиці 4.2					
1	2	3	4	5	6

Медицина	10% розчин аміаку – нашатирий спирт – при запамороченнях; а також зовнішньо при невралгії, міозитах, укусах комах тощо; N входить до багатьох лікарських засобів, NO – регулює передачу нервових імпульсів, м'язову релаксацію, секрецію інсуліну кров'яний тиск (на його утворенні ґрунтується дія нітрогліцерину); N ₂ O – засіб для наркозу	сполуки фосфору широко вико-ристовуються в медицині (АТФ, кальцію тригліце-рофосфат тощо) – впливають на тканинні процеси обміну, вико-ристовуються для лікування захворювань м'язів, нервової системи, малокров'я); фосфати – в стоматології; радіоактивні ізотопи фосфору – діагностики захворювань; променевої терапії пухлин	в малих дозах сполуки варсену – для боротьби з мало-крів'ям; оксид раніше засто-сувався в стоматології	неорганічні сполуки – загально-зміцнюючі та тонізуючі засоби; органічні сполуки – проти-мікробні, проти-протозойні засоби (для лікування сифілісу, лейшманіозу)	Bi ₂ O ₃ – виготовлення препаратів для лікування захворювань шлунково-кишкового тракту; антисептичних засобів; останнім часом – лікування онкологічних захворювань; оксохлорид – ренгено-контрасний засіб; в якості наповнювача кровоносних судин; орг. сполуки – проти- виразкові засоби
Харчова промисловість	N ₂ – харчова добавка E941; газове середовище для упаковки та зберігання; рідкий N ₂ – при розливі масел та негазованих напоїв; оксиди харчова добавка E918; нітрати та нітроти – харчові добавки E250, E251, E252 (консерванти, зберігають натуральний колір ковбасних виробів тощо)	в якості харчових добавок: H ₃ PO ₄ – E338; ді- та піро-фосфати E450, ортофосфати – E339, E340, E341; трифосфати E451; поліфосфати E452 – диспергатори, емульгатори, стабілізатори, антиоксиданти			
Сільське господарство	нітрати калію, натрію, амонію, кальцію (селітри) – найважливіші мінеральні добрива; N ₂ – для створення інертного середовища при зберіганні овочів тощо	фосфорні добрива – найважливіші мінеральні добрива; насамперед використовуються: простий супер-фосфат, подвійний суперфосфат; преципітат; амо-фоси; нітрофоска; фосфорорганічні сполуки – в якості інсектицидів	в якості інсектицидів	SbH ₃ – в якості інсектициду	

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування

У звичайних умовах N₂ – індиферентний газ, але практично всі леткі сполуки нітрогену – отруйні. Аміак подразнює слизові оболонки дихальних шляхів, очі, а у великих концентрація збуджує центральну нервову систему. Подібну дію має гідразин N₂H₄, який крім того має ще гепатоксичну дію. Кислотоутворюючі оксиди та нітрогенвмісні кислоти мають подразнюючу дію, діють на центральну нервову систему. NO₂ викликає набряк легенів. Нітроти та нітрати переводять гемоглобін в метгемоглобін, сприяють розширенню судин та зниженню кров'яного тиску.

Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, фосфоліпідів, фосфопротеїдів, ферментів, коферментів. Розчинні фосфати формують біологічну буферну систему, що відповідає за сталість

pH внутрішньоклітинної рідини. Важкорозчинні кальцієві солі (гідроксоапатит, карбонатоапатит) – складають мінеральну основу кісткової тканини. Нерозчинні фосфати (а також оксалати та урати) є основою каменів у нирках, вони утворюються в організмі в результаті порушення водно-сольового обміну та кислотно-основної рівноваги.

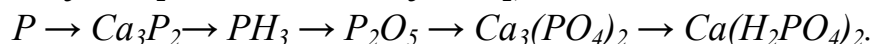
Серед сполук фосфору дуже токсичним є PH_3 , який має подразнюючу дію, викликає різкі зміни стану нервової системи, обміну речовин, крові. *Оксиди* фосфору мають загальноотруйну дію, вищий оксид P_2O_5 – місцеву подразнюючу дію (сильний водовіднімаючий засіб). *Фосфати* є малотоксичними.

Неорганічні сполуки *арсену* в першу чергу діють на нервову систему та стінки судин (що викликає збільшення проникненості та параліч капілярів); блокують дію ферментів, внаслідок чого спостерігаються некробіотичні ураження нирок, печінки, серця, трофічні шкіряні захворювання, злоякісні пухлини. Сполуки As накопичуються в щитовидній залозі, викликають ендемічний зоб. Токсичність сполук арсену залежить від розчинності. Малорозчинні сполуки та безпосередньо арсен є малотоксичними.

Біологічна роль стибію та бісмуту не з'ясована. Загальне отруєння сполуками стибію проявляється в подразненні дихальних шляхів, шлункового тракту, а також шкіри. Хронічне отруєння нагадує дію сполук арсену, але вони є менш отруйними. Більш токсичними є сполуки стибію (III).

Контрольні питання

1. Розгляньте особливості будови атому Нітрогену та його валентних станів порівняно з Фосфором.
2. Як змінюється радіус атома та енергія йонізації в ряду нітроген – бісмут? Як це впливає на їхні фізичні та хімічні властивості?
3. Складіть рівняння реакцій отримання фосфору, азоту, аміаку. Вкажіть умови їх проведення.
4. Як змінюються властивості сполук у ряду аміак – бісмутін? Відповідь аргументуйте.
5. Які реакції характерні для аміаку? Відповідь проілюструйте відповідними рівняннями реакцій.
6. Зобразіть структури оксидів нітрогену та напишіть рівняння їх взаємодії з розчинами лугів та водою.
7. Як реагує з металами нітратна кислота?
8. Складіть графічні формули оксидів та кислот фосфору. Визначте валентність, координаційне число та ступінь окиснення фосфору в цих молекулах, а також основність кислот. Як у промисловості добувають фосфатну кислоту та фосфатні добрива?
9. Як змінюються кислото-основні властивості гідроксидів елементів V групи?
10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:



5 p-ЕЛЕМЕНТИ IV А ГРУПИ

План

- 5.1 Загальна характеристика елементів IV А групи.
- 5.2 Знаходження у природі.
- 5.3 Фізичні властивості та алотропія.
- 5.4 Способи добування.
- 5.5 Хімічні властивості простих сполук.
- 5.6 Водневі сполуки елементів IV А групи.
- 5.7 Оксигенвмісні сполуки елементів IV А групи.
- 5.8 Застосування.
- 5.9 Біологічна роль та токсикологія.

5.1 Загальна характеристика елементів IV А групи

До елементів IV А групи Періодичної системи Менделєєва відносяться Карбон ${}^6\text{C}$, Силіцій ${}^{14}\text{Si}$, Германій ${}^{32}\text{Ge}$, Станум ${}^{50}\text{Sn}$ та Плюмбум ${}^{82}\text{Pb}$. В основному стані атоми мають електронну конфігурацію зовнішнього шару ns^2np^2 .

У ряду $\text{C} - \text{Si} - \text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ атомні радіуси збільшуються. Нерівномірність їх зміни при переході від Si до Ge та від Sn до Pb зумовлена впливом внутрішніх 3d та 4f електронних оболонок, електрони яких слабо екранують заряд ядер атомів. Це призводить до стиснення електронних оболонок Ge та Pb внаслідок підвищеного ефективного заряду ядра. В цілому, енергії йонізації при переході від C до Pb зменшуються, що зумовлює підсилення металевих властивостей. У IV А групі різниця між властивостями першого та останнього елемента є максимальною.

У сполуках елементи IV А групи проявляють *ступені окиснення* -4, 0, +2, +4. Для Карбону відомі сполуки зі ступенем окиснення -2, наприклад, карбен CH_2 та його аналоги.

Стійкість сполук із вищим ступенем окиснення максимальна для кремнію та поступово знижується в ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$. Навпаки, стійкість сполук зі ступенем окиснення +2 збільшується. У групі зверху вниз міцність ковалентних зв'язків з іншими елементами зменшується, це призводить до того, що двовалентність стає більш характерною. Неорганічні сполуки Pb(IV) є сильними окисниками, тоді як сполуки кремнію (IV) практично не проявляють окиснювальних властивостей. Навпаки, сполуки Si(II), Ge(II), Sn(II) є сильними відновниками, тоді як для Pb(II) відновні властивості не характерні.

В атомі карбону число валентних електронів дорівнює числу валентних орбіталей і зв'язок C–C виявляється міцним. Подвоєні та потроєні значення енергії одинарних C–C σ -зв'язків суттєво перевищують енергії подвійних та потрійних зв'язків. Тому Карбон здатний до катенації, тобто до утворення гомоатомних ланцюгових, лінійних, розгалужених та циклічних молекул. Утворення ланцюгів характерне і для інших елементів цієї підгрупи, однак із ростом атомного радіуса pp - pp -перекриття послаблюються, а міцність одинарних зв'язків E–E та довжина ланцюгів E_n зменшуються. Наприклад, для Si $n=14$, для Ge $n=9$, для Sn $n=2$. В тому ж напрямку змінюється міцність кратних зв'язків $E=E$, $E\equiv E$. Так, для кремнію та наступних за ним елементів відсутні модифікації зі структурою графіту з π -зв'язком, а також сполуки, подібні ацетилену $\text{HC}\equiv\text{CH}$ та етилену $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

Для карбону найбільш характерним є стан з чотирма еквівалентними sp^3 -гібридними орбіталями. В такому стані його координаційне число дорівнює чотирьом. Підвищення координаційного числа інших елементів пояснюється збільшенням атомного радіуса, а також участю в утворенні хімічних зв'язків d -орбіталей. Карбон не утворює комплексних йонів, а для інших елементів характерне існування, наприклад: SiF_6^{2-} , SnCl_6^{2-} , GeCl_6^{2-} , PbCl_6^{2-} . Стійкість цих комплексів зростає зі збільшенням електропозитивності центрального атома.

5.2 Знаходження у природі

Карбон (від лат. *carbo* – вугілля) зустрічається у природі у вільному стані, у вигляді оксидів (вуглекислий газ CO_2 , чадний газ CO), карбонатів (вапняк, мармур – CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, сидерит FeCO_3 тощо), викопного палива (торф, нафта, газ). І хоча вміст Карбону в земній корі складає 0,048 мас.% (17-те місце серед усіх елементів), його частка в живих організмах значно вища, ніж у неживій природі. Наприклад, в організмі людини масою 70 кг міститься 16 кг карбону (що відповідає 22,9 мас.%), а в деревині його вміст досягає 40%. Кількість сполук карбону настільки велика (перевищує 10 млн., тоді як кількість сполук усіх інших елементів складає приблизно 120 тис.), що для їх описання знадобилося виділити у хімії самостійний напрямок – *органічну хімію*.

У вільному стані в природі вуглець зустрічається у вигляді алотропних модифікацій – алмазу, графіту, карбіну та фуллеренів. Графіт зустрічається в силікатних породах (кварц, лищак). Великі родовища алмазів знаходяться в Африці, Індії, Якутії. Природні фуллерени знайдені в Австралії, Новій Зеландії, США, Росії, а карбін – у метеоритах.

Після кисню **силіцій** займає друге місце за поширенням на Землі (25,7 мас.%). Силіцій – основа неживої матерії. У природі зустрічається у вигляді оксиду кремнію (IV) – SiO_2 , силікатів, алюмосилікатів (наприклад, сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, азбест, який складається з фрагментів $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$, польові шпати $\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$, цеоліти $\text{NaCa}_{0,5}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ тощо). Пісок, кварц, дорогоцінне каміння – гірський кришталь (прозорі кристали кварцу у вигляді шестигранних призм), аметист (гірський кришталь, забарвлений домішками у ліловий колір), димчастий топаз (буруватий гірський кришталь) – все це природні сполуки силіцію.

Германій та станум близькі за розповсюдженістю у земній корі ($2,1 \cdot 10^{-4}$ та $1,5 \cdot 10^{-4}$ мас.% відповідно). Мінерали Ge в природі практично відсутні, головним чином він супроводжує сульфідні руди, силікати. Досить багато *Германію* (до 1%) міститься в деяких сортах кам'яного та бурого вугілля. *Станум* головним чином зустрічається у природі у вигляді кисневої сполуки SnO_2 – олов'яного каменю або каситериту. Великі родовища каситериту знаходяться в Якутії.

Плюмбум ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.%) переважно зустрічається в природі у вигляді мінералу PbS – свинцевого блиску, галеніту. Має радіогенне походження (три з чотирьох його стабільних ізотопів утворилися як кінцеві продукти радіоактивного розпаду природних урану та торію).

5.3 Фізичні властивості та алотропія

Як вже зазначалося раніше, **Карбон** утворює декілька алотропних модифікацій: графіт, алмаз, карбін, фуллерени. З них найбільш термодинамічно стійким є *графіт*. Він має шарувату структуру (рисунок 5.1). Кожен шар побудований з шестичленних кілець, в яких три електрони кожного атома карбону утворюють три sp^2 -гібридні σ -зв'язки в площині шару. Четвертий електрон знаходиться на орбіталі, перпендикулярній шару, та утворює систему делокалізованих π -зв'язків. Це пояснює характерний блиск, високу температуру плавлення та високу електропровідність графіту. Гексагональні шари графіту зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами, до того ж, міцність зв'язку в шарі набагато вища, ніж між шарами, тому графіт легко розшаровується, що дозволяє використовувати його як тверде мастило, матеріал для грифелів олівців. Шарувата структура графіту пояснює анізотропію його властивостей – наприклад, вздовж шару електропровідність у 500 разів вища, ніж поперек.

Алмаз утворює безкінечну тривимірну структуру (рисунок 5.1), в якій кожен атом карбону знаходиться в стані sp^3 -гібридизації та зв'язаний рівноцінними ковалентними σ -зв'язками з чотирма сусідніми атомами, що утворюють тетраedr. Елементарні тетраедри сполучаються в нескінченний ізотропний кубічний кристал. Внаслідок симетричного розподілу електронної густини відштовхування між валентними електронними парами мінімальне, а каркасна атомна структура відрізняється дуже високою енергетичною стійкістю.

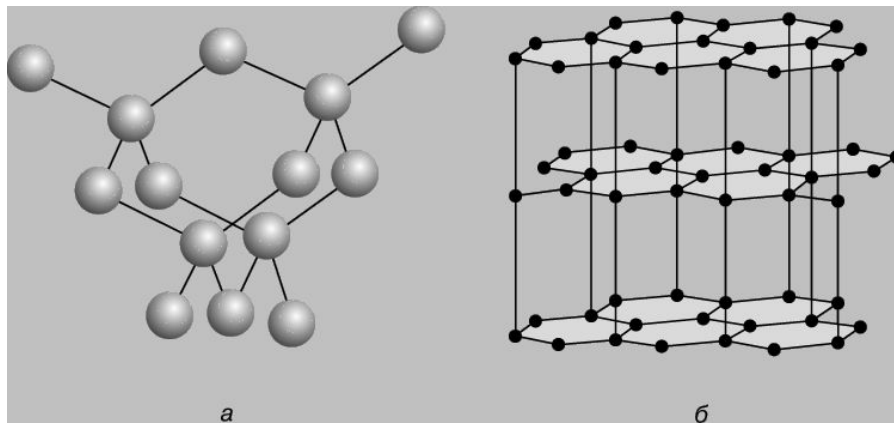
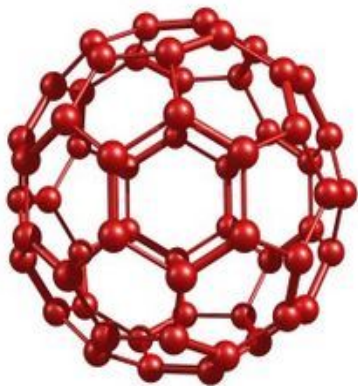


Рисунок 5.1 – Структура алмазу (а) та графіту (б)

Внаслідок різної кристалічної будови, графіт та алмаз дуже відрізняються за властивостями. Густина алмазу значно перевищує густина графіту. За твердістю графіт відноситься до м'яких речовин, тоді як алмаз є еталоном максимальної твердості (10 балів за шкалою Мооса). Алмаз не проводить електричний струм.

За високого тиску (вище 4ГПа) та температури (вище 1500⁰С) графіт перетворюється в алмаз. Цей процес прискорюється за наявності розплавлених металів (Cr, Fe, Ni) та неметалів (червоний фосфор). Алмази, отримані таким чином, часто мають чорний колір завдяки включенням гетероатомів.



Нові модифікації карбону – *фуллерени* (рисунок 5.2) знайдені в продуктах конденсації парів графіту. За їх відкриття Х. Крото, Р. Смоллі та Р. Керл в 1996 р. отримали Нобелівську премію з хімії. Молекула фуллерена C₆₀ має сферичну форму. Вона побудована із з'єднаних між собою п'яти- та шестичленних циклів, які містять карбон як у стані *sp*³-гібридизації, так і в стані *sp*²-гібридизації. Крім того, виділені фуллерени з більшою чи меншою кількістю атомів карбону в молекулі.

Існує і четверта модифікація карбону – *карбін*, яка отримана у шестидесяті роки 20-го сторіччя при дегідуванні ацетилену. Атоми карбону з'єднуються у ланцюги завдяки *sp*-гібридним зв'язкам. Відомий α -карбін (-C \equiv C-C \equiv C-) та β -карбін або полікумулен (=C=C=C=C=). Карбін має напівпровідникові властивості. За високої температури та тиску він перетворюється в алмаз.

В *аморфних формах карбону* (вугіллі, сажі, скловуглеці) присутні атоми Карбону в різних гібридних станах. Скловуглець – унікальний тугоплавкий матеріал з високою механічною міцністю, електропровідністю, стійкістю до агресивних середовищ.

Кремній – тверда кристалічна речовина з характерним блиском, напівпровідник. Існує у кристалічному і аморфному стані. Кристалічний кремній має вигляд темно-сірих кристалів, твердих, але крихких. Після полірування вони набувають синювато-сірого блиску. Аморфний кремній – бурий порошок, має алмазоподібну структуру.

Германій – утворює крихкі сріблясто-білі кристали зі структурою алмазу. Теж є напівпровідником.

Олово має дві модифікації. За кімнатної температури стійке біле олово (β -олово, має

тетрагональну структуру), яке при зниженні температури нижче 13,2 °C перетворюється у сіре олово (α -олово, з кубічною алмазною структурою). При цьому, через значну зміну густини металу (об'єм збільшується на 26%), сіре олово розсипається в порошок. Таке явище отримало назву "олов'яна чума". Дуже швидко перетворення білого олова на сіре відбувається за температури близько -30 °C.

Свинець – голубувато-сірий ковкий низькоплавкий метал, дуже м'який, ріжеться ножом. Існує тільки в одній металічній модифікації зі щільним кубічним пакуванням.

5.4 Способи добування

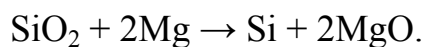
Штучні алмази вперше отримані в Швеції у 1953 році, а у 1961 році розпочалось промислове видобування алмазів в Україні. В інституті надтвердих матеріалів Академії наук України налагоджений процес одержання штучних алмазів із графіту при температурі 3000 °C та тиску 100000 атм. Лише 20% отриманих або видобутих алмазів ідуть на виготовлення прикрас (діамантів, огранений алмаз), 80% – використовують у технічних цілях.

Графіт добувають із природних родовищ. Штучний графіт отримують при нагріванні кращих сортів кам'яного вугілля в електропечах при температурі 3000 °C без доступу повітря.

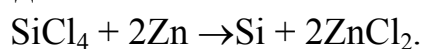
Вугілля розрізняється в залежності від способу добування. Найважливіші технічні сорти вугілля – кокс, деревинне вугілля, кісткове вугілля та сажка. Кокс добувають під час сухої перегонки кам'яного вугілля і використовують як компонент шихти у чорній металургії та як відновник у процесі виплавляння кольорових металів. Деревинне вугілля отримують при нагріванні деревини без доступу повітря. При обробці деревинного вугілля, наприклад, перегрітим паром отримують активоване вугілля. Перегрітий пар видаляє смолисті речовини, які заповнюють пори у звичайному деревинному вугіллі. Кісткове вугілля отримують шляхом обвуглювання знежирених кісток. Сажку в промисловості отримують шляхом термічного розкладу метану:

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, а також спалювання при недостатньому доступі повітря смоли та інших багатих карбоном речовин.

Отримати **кремній** можна прожаривши білий пісок з магнієм або коксом у електричній печі:



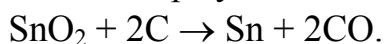
Кристали високої чистоти отримують відновленням парів кремній тетраклориду цинком або воднем:



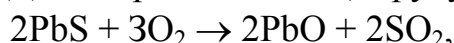
Германій одержують із золи деяких сортів вугілля.

Для виділення **олова і свинцю** здійснюють попереднє збагачення руди методом флотації.

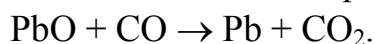
Олово одержують відновленням його діоксиду:



Для одержання **свинцю** руду спочатку випалюють:



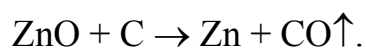
потім відновлюють PbO карбон (II) оксидом (або вугіллям):



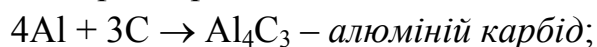
Отриманий метал очищають електролітичним рафінуванням.

5.5 Хімічні властивості простих сполук

Вуглець має низьку реакційну здатність. Так, із галогенів він реагує лише із фтором, не реагує з фосфором та азотом. Найбільш інертною формою вуглецю є алмаз. В атмосфері кисню (чи фтору) він згорає лише за температури 730°C з утворенням CO_2 (CF_4). Алмаз є інертним до дії кислот та лугів. На відміну від алмазу, графіт взаємодіє з киснем та фтором за більш низьких температур. Аморфний вуглець (вугілля) при нагріванні виступає як активний відновник, наприклад:



При нагріванні вуглець реагує з металами та воднем, проявляючи окиснювальні властивості: $\text{Ba} + 2\text{C} \rightarrow \text{BaC}_2$ – барій карбід;

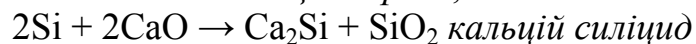
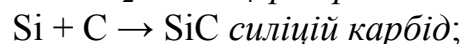
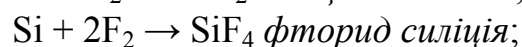
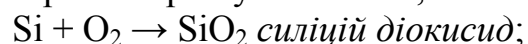


При пропусканні водяної пари над розпеченим вугіллям утворюється водяний газ (суміш H_2 та CO): $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\uparrow$.

Хімічні властивості фуллеренів пов'язані з наявністю локалізованих одинарних та подвійних зв'язків, тому для них характерні реакції відновлення та приєднання. Наприклад, лужні метали відновлюють фуллерени до так званих фуллеридів. Фуллерени взаємодіють з галогенами з утворенням продуктів приєднання, наприклад, $\text{C}_{60}\text{F}_{20}$ тощо.

Реакційна здатність простих речовин у ряду $\text{Si} - \text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ збільшується внаслідок зменшення енергії зв'язку між атомами. При нагріванні вони взаємодіють з більшістю неметалів. Германій та олово утворюють сполуки з вищим ступенем окиснення EO_2 , EG_4 (Г - галоген) і т.п., тоді як свинець звичайно окиснюється до +2.

Кремній малоактивна сполука. При кімнатній температурі сполучається лише з фтором. При нагріванні реагує з киснем, галогенами, сіркою, металами:



Германій та олово за кімнатної температури є стійкими до дії кисню (реагують при нагріванні). **Свинець** окиснюється киснем:



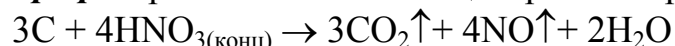
жовтий яскраво-червоний

З воднем **олово і свинець** не взаємодіють безпосередньо, тому гідриди можна одержати непрямим шляхом. При нагріванні олово та свинець окиснюються сильними окисниками до двох- та чотирьохвалентних сполук:

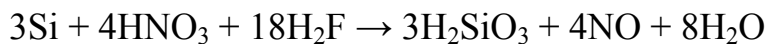
При нагріванні олова з сіркою одержують сусальне золото SnS_2 , яке використовують для виготовлення “бронзової фарби”.

Відношення до кислот.

Графіт розчиняється в концентрованих розчинах кислот-окисників:



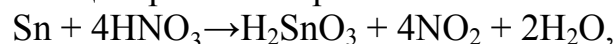
У кисневмісних кислотах-окиснювачах **кремній** пасивується і розчиняється лише в суміші плавикової та азотної кислот:



Германій розчиняється в концентрованих сірчаній та азотній кислотах:



Концентрована нітратна кислота взаємодіє з **оловом** як неметалом:

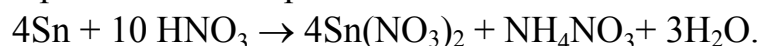


β – олов'яна кислота

тоді як **плюмбум** проявляє властивості металу:

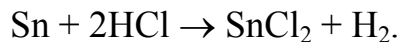


З розведеною нітратною кислотою:



У відповідності до значень стандартних електродних потенціалів олово та свинець розміщені до водню, а германій – після водню. Тому з кислотами-неокисниками реагує лише

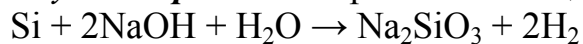
олово та свинець:



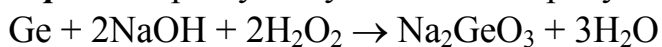
Pb при звичайних умовах не реагує з H_2SO_4 і HCl , оскільки на його поверхні утворюються малорозчинні PbSO_4 і PbCl_2 , а розчиняється в оцтовій кислоті за наявності кисню, в хлорній та розбавленій азотній кислотах.

Відношення до лугів.

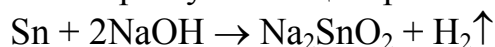
З лугами **кремній** енергійно взаємодіє, з виділенням водню:



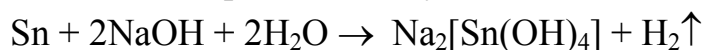
Германій реагує з лугам лише в присутності окисників:



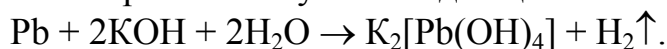
Олово реагує з концентрованими лугами:



та з водними розчинами лугів:



Свинець у лугах розчиняється повільно, інтенсивніше відбувається розчинення у розбавлених розчинах лугів за підвищеної температури:



Під час розчинення олова і свинцю в лугах за наявності окисників утворюються сполуки: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ та $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

Узагальнені властивості простих сполук елементів IV А групи наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Хімічні властивості простих сполук елементів IV А групи

Реагент	Реакція	Примітка
Кисень (повітря), нагрівання	$\text{E} + \text{O}_2 \rightarrow \text{EO}_2$ $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$	E = C, Si, Ge, Sn
Вода рід. (20°C), пар (нагрівання)	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{E} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{EO}_2 + \text{H}_2$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Тільки Pb E = Si, Sn
Сірка (нагрівання)	$\text{E} + 2\text{S} \rightarrow \text{ES}_2$ $\text{Pb} + \text{S} \rightarrow \text{PbS}$	E = C, Si, Ge, Sn
Хлор (нагрівання)	$\text{E} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ECl}_4$ $\text{Pb} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$	E = C, Si, Ge, Sn
Метали (нагрівання)	Карбіди, силіциди, сплави Sn, Pb	
Кислоти: HCl (гар., конц.) H ₂ SO ₄ (гар., конц.) HNO ₃ (конц.)	$\text{E} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{E}^{2+} + \text{H}_2$ $\text{E} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{E}^{n+} + \text{SO}_2$ $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{E} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{EO}_2\uparrow + 4\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Sn та повільно Pb E = Sn ⁴⁺ , Pb ²⁺ тільки C C; Ge та Sn – гідратовані оксиди, Si не реагує; тільки Pb
Луги (розчини)	$\text{Si} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2$	C; Ge, не реагують; Sn, Pb (повільно) – $\text{E}(\text{OH})_4^{2-}$
Основи (розплави)	утворюються SiO_4^{2-} , GeO_4^{2-} , $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$	C не реагує

5.6 Водневі сполуки елементів IV групи

Як відзначалося раніше, карбон утворює з воднем величезну кількість органічних сполук, властивості яких розглядаються в курсі органічної хімії.

Для порівняння розглянемо водневі сполуки Si, Ge, Sn та Pb із **ступенем окиснення -4**, які називаються силанами, германами, стананами та плюмбанами відповідно. За складом, будовою та фізичними властивостями силани та германи $\text{E}_n\text{H}_{2n+2}$ нагадують вуглеводні.

Крім того, для цих елементів відомі гідриди ненасиченого ряду – поліселени $(\text{SiH}_2)_n$, полігермени $(\text{GeH}_2)_n$,

$n=2\dots 10$, а для кремнію – циклічні силени $\text{SiC}_5\text{H}_{10}$ та $\text{SiC}_6\text{H}_{12}$.

Енергії зв'язку E–E у ряду Si – Ge – Sn – Pb знижуються, тому зменшується кількість водневих сполук ($n=14$ для Si, $n=1$ для Pb), знижується їхня стійкість. PbH_4 отриманий лише в залишкових кількостях та практично є не охарактеризованим.

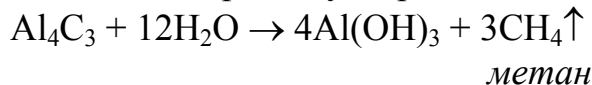
Реакційна здатність силану, герману, станану значно вища, ніж метану CH_4 . Вони активно реагують із хлором у темряві, мають сильні відновні властивості, при нагріванні взаємодіють з водою, при чому гідроліз значно прискорюється при наявності лугів:



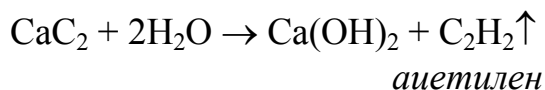
Силан самозаймається на повітрі: $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

При заміщенні водню на метал у відповідних гідридах утворюються карбіди, силіциди, германіди, станіди та плюмбіди.

За типом хімічного зв'язку розрізняють ковалентні, йонні та металічні карбіди. При гідролізі йонних карбідів утворюється метан:



Деякі карбіди (лужних, лужноземельних металів та лантаноїдів) містять йон C_2^{2-} і формально є похідними ацетилену (їх називають ацетиленідами). Вони малостійкі і при гідролізі утворюють ацетилен:



Металічні карбіди *d*-елементів хімічно інертні, мають металеві властивості (характерний блиск, високу електро- та теплопровідність), високу твердість, жароміцність. Металічні карбіди (наприклад, цементит Fe_3C) надають твердість та зносостійкість багатьом сплавам.

Кремній більш електропозитивний, ніж карбон, тому силіциди за властивостями більше нагадують бориди (діагональна аналогія). Силіциди лужних та лужноземельних металів характеризуються переважно йонним зв'язком та хімічно більш активні, легко руйнуються водою з утворенням водню. У силіцидах неметалів частіше реалізується ковалентний зв'язок. Серед них особливе місце займає кремній карбід SiC – карборунд, який має структуру алмазу. Карборунд характеризується високою твердістю, температурою плавлення (2800°C), хімічною стійкістю.

Подібно кремнію, германій, олово та свинець утворює з деякими металами металіди: германіди MGe , MGe_4 (M – лужні метали), станіди Na_nSn_9 , $n = 2, 3, 4$, плюмбіди Na_2Pb_5 , NaPb_3 .

5.7 Оксигенвмісні сполуки елементів IV А групи

Кисневі сполуки карбону

У кисневих сполуках елементи IV А групи виявляють ступені окиснення +2, +4. Карбон, крім стійких оксидів CO та CO_2 , утворює нестійкі C_3O_2 , C_5O_2 . Отриманий також епоксид фуллерену C_{60}O .

Ступінь окиснення +2

CO – оксид вуглецю (II) або чадний газ утворюється при неповному згоранні вуглецю. Це отруйний газ без кольору та запаху.

У промисловості чадний газ отримують за реакціями:

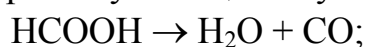
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, потім CO_2 відновлюють: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$; це повітряний генераторний газ, містить крім CO азот.

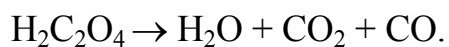
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$; водяний генераторний газ – $\text{CO} + \text{H}_2$ складають 85% суміші.

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$;

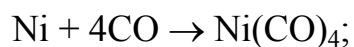
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$.

У лабораторії CO отримують дією концентрованої сірчаної кислоти (водовіднімаючий засіб) на мурашину або щавлеву кислоту при нагріванні:

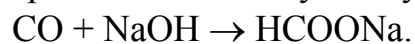




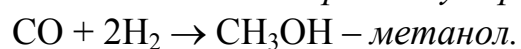
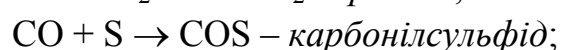
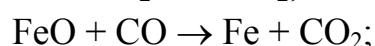
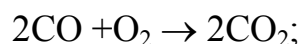
Завдяки наявності високоенергетичної електронної пари, яка локалізована на атомі С, з перехідними *металами* (чи з їхніми безводними галогенідами) СО утворює карбоніли, наприклад:



Карбону монооксид відноситься до несолетворних оксидів, він малорозчинний у воді, не взаємодіє з розчинами лугів. Однак при підвищених температурах (100 – 300°C) та тиску (до 5 атм.) з розплавленими лугами утворює солі мурашиної кислоти – формиати:



СО має сильні відновні властивості:



Ступінь окиснення +4

СО₂ – вуглекислий газ або оксид карбону (IV) – безбарвний газ, без запаху, важчий за повітря. При незначному тиску при кімнатній температурі він зріджується. Внаслідок випаровування зрідженого вуглекислого газу, частина його твердне, перетворюючись на так званий „сухий лід”. Завдяки випаровуванню „сухого льоду” можна підтримувати низьку температуру в побутових умовах.

У промисловості його отримують термічним розкладанням вапняку:

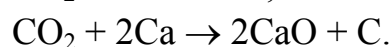
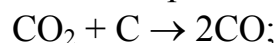


В лабораторії СО₂ можна отримати в апараті Кіппа за реакцією:

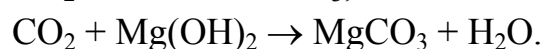
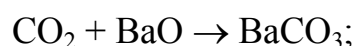


Молекула О=C=О є лінійною, симетричною, неполярною, тому СО₂ є малорозчинним у воді.

СО₂ хімічно інертний, що обумовлено високою енергією зв'язку О=C=О. Із сильними відновниками проявляє окисні властивості. Вуглецем, при 1000°C, відновлюється до СО:



Вуглекислий газ – типовий кислотний оксид:



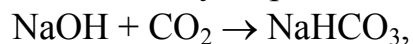
Важливу сполуку азоту СО(NH₂)₂ – карбамід або сечовину, можна отримати при взаємодії вуглекислого газу з аміаком при значному тиску:



Цей метод одержання карбаміду запропонований російським хіміком А.І. Базаровим у 1870 році.

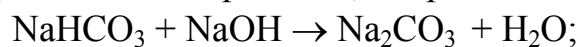
При розчиненні у воді вуглекислого газу утворюється дуже слабка, малостійка *вугільна кислота* H₂CO₃. Лише 0,3% СО₂ у розчині знаходиться в формі вугільної кислоти, основна частина – в формі сольватованих молекул СО₂.

Ця кислота утворює два типи солей: кислі солі – гідрокарбонати, наприклад:

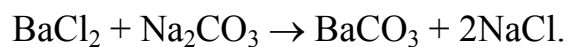


натрій гідрокарбонат

та середні солі – карбонати, наприклад:



натрій карбонат

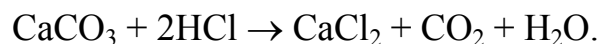


барій карбонат

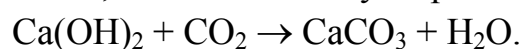
Карбонати (за винятком солей лужних металів) розкладаються при нагріванні: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Гідрокарбонати лужноземельних та лужних металів при нагріванні перетворюються в карбонати: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

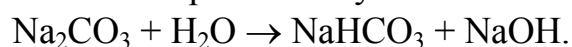
Характерною реакцією на карбонат-іон є утворення вуглекислого газу внаслідок дії кислоти:



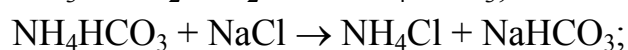
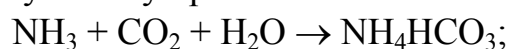
Пропускання вуглекислого газу, який утворився, через розчин вапняної води призводить до помутніння, що і є доказом утворення CO_2 :



Розчини карбонатів лужних металів, внаслідок гідролізу, мають сильнолужне середовище:



Карбонат натрію або кальцинована сода має широке застосування у багатьох галузях. Одержують її у промисловості аміачно-хлоридним методом:

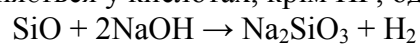


K_2CO_3 – карбонат калію або поташ (застосовується як мінеральне добриво) одержують пропусканням вуглекислого газу через розчин гідроксиду калію.

У природі спостерігається постійне переміщення карбонатів. Ґрунтові води, що містять CO_2 , проходячи через пласти вапняку, розчиняють його. Внаслідок таких процесів у печерах утворюються сталактити та сталагміти.

Кисневі сполуки кремнію

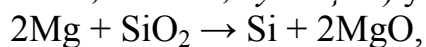
Ступінь окиснення +2 мало характерна для кремнію. Відомий монооксид кремнію SiO , пари якого утворюються при нагріванні кремнезему з кремнієм при 1300°C та потім конденсуються в чорно-коричневий порошок, який на повітрі окислюється до SiO_2 . Твердий SiO хімічно стійкий, має сильні відновні властивості, практично не розчиняється у кислотах, крім HF , однак легко розчиняється у лугах:



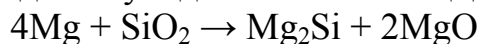
Ступінь окиснення +4

Найбільш поширеною сполукою кремнію є SiO_2 – кремнезем. За звичайної температури та тиску існує три кристалічні модифікації: кварц, триміт, кристобаліт, кожна з яких стійка в певному інтервалі температур. Для кожної модифікації відомі низькотемпературні α - та високотемпературні β -форми, які складаються з тетраедрів SiO_4 .

За високотемпературного (більше 1000°C) відновлення SiO_2 простими речовинами (*металами, воднем, вуглецем*) утворюється кремній:

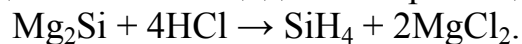


а за надлишку відновника – силіциди:



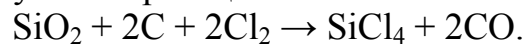
магній силіцид

При дії кислот силіциди легко розкладаються з утворенням газу силану, який нагадує метан:

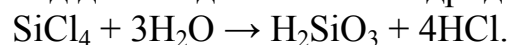


силан

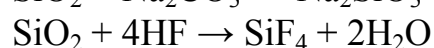
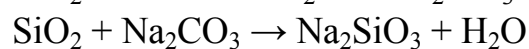
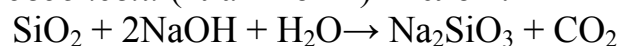
Сполуки кремнію з *галогенами* називаються галогенангідрідами кремнієвої кислоти, їх отримують за реакцією:



Під дією води галогенангідриди кремнію гідролізують:

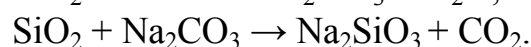
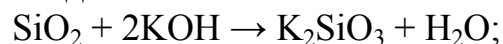


SiO_2 вступає в реакцію з лугами, карбонатами калію та натрію, розчиняється лише у фтороводневій (плавиковій) кислоті:



Кислотний оксид SiO_2 – ангідрид кремнієвих кислот. У водних розчинах доведена присутність ортокремнієвої H_4SiO_4 , пірокремнієвої $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, метакремнієвої H_2SiO_3 та дикремнієвої H_2SiO_5 кислот.

Солі кремнієвих кислот називаються *силікатами*. Розчиняються у воді лише силікати калію та натрію. Їх отримують сплавленням SiO_2 з лугами або карбонатами натрію та калію, наприклад:



Фактично у розчині присутня суміш силікатів.

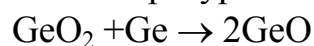
Концентровані розчини Na_2SiO_3 називаються «рідким склом» та використовуються як канцелярський клей.

Сполуки германію, олова та п्लумбуму

Ступінь окиснення +2

Всі елементи в ступені окиснення +2 мають неподілену електронну пару, яка зумовлює їхні донорні властивості. Сполуки зі ступенем окиснення +2 мають відновні властивості. Відновлювальна активність різко зменшується в групі зверху вниз від олова до свинцю. В цьому ж напрямку відбувається зростання термічної стійкості та основних властивостей.

Для Германію (як і силіціюму) ступінь окиснення +2 є малохарактерним. Монооксид германію одержують в результаті диспропорціонування простих речовин з діоксидами за високих температур:

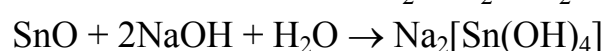


Також GeO можна отримати зневодненням $\text{Ge}(\text{OH})_2$ або відновленням діоксиду фосфорноватистою кислотою. Як і SiO, GeO схильний до диспропорціонування на Ge та GeO_2 . Він є сильним відновником, на повітрі повільно окиснюється до GeO_2 .

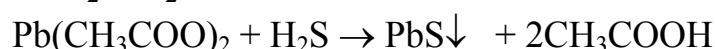
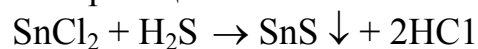
Монооксиди олова та п्लумбуму можна одержати різними шляхами, наприклад:



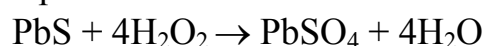
Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_2$ одержують непрямим шляхом. Вони, як і EO, мають амфотерні властивості:



Серед солей найважливішими є галогеніди та сульфіді. Наприклад, SnCl_2 широко використовується у хімічній практиці як відновник. Моносульфіді SnS і PbS одержують в результаті реакцій:



При окисненні:



Цю реакцію використовують під час реставрації старих картин, що містять свинцеві білила – $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$.

Відновні властивості послаблюються в ряду Ge(II) – Sn(II) – Pb(II). Розчини солей олова (II) зберігають над металічним оловом, щоб запобігти окиснення, тоді як сполуки Pb(II) стійкі на

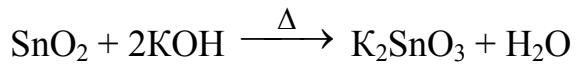
повітрі і проявляють відновні властивості лише в присутності сильних окисників.

Ступінь окиснення +4

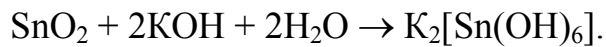
Германію, стануму, та плюмбуму діоксиди є амфотерними сполуками, при чому для PbO_2 переважають основні властивості. В результаті послаблення зв'язку E–O помітно зменшується стійкість вищих оксидів та гідроксидів, зростають їхні окисні властивості.

GeO_2 – біла кристалічна речовина, за будовою та властивостями нагадує SiO_2 . Має амфотерні властивості, але кислотні властивості переважають. Більш виражені в порівнянні з кремнієм металічні властивості германію проявляються в утворенні солей, наприклад, $Ge(SO_4)_2$, що не має аналогії в хімії кремнію.

SnO_2 – біла тугоплавка речовина, амфотерна сполука, але вже переважають основні властивості. Не розчиняється у воді та розбавлених кислотах, легко взаємодіє з розплавами лугів з утворенням станатів:

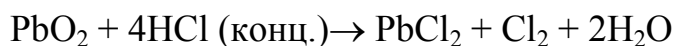


При обробці водою він перетворюється в розчинний гексагідроксостанат:



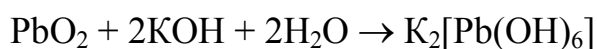
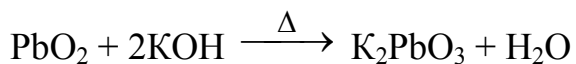
PbO_2 – кристалічна речовина темно-бордового кольору. PbO_2 – єдиний з діоксидів елементів IV А групи, внаслідок низької термічної стійкості, не може бути отриманий безпосереднім окисненням плюмбуму киснем.

PbO_2 – сильний окисник:



З розбавленими кислотами PbO_2 не реагує

Реагує з розплавами лугів (як і SnO_2):



Оксидам EO_2 (E – Sn, Pb) відповідають гідроксиди, формули яких записують у вигляді: $EO_2 \cdot xH_2O$.

Для олова та плюмбуму, крім моно- та діоксидів, характерні оксиди зі змішаним ступенем окиснення, наприклад, Pb_3O_4 – сурик, який можна розглядати як сіль ортоплюмбатної кислоти Pb_2PbO_4 . Діючи на сурик нітратною кислотою одержуємо:



5.8 Застосування

Основні сфери застосування елементів IV А групи наведені в таблиці 5.2. Крім зазначених галузей, *графіт* використовується для виготовлення грифелів олівців, в якості мастила при дуже високих чи низьких температурах. *Алмаз*, завдяки великій твердості, є незамінним абразивним матеріалом. Використовується як напівпровідник. Оброблені алмази – діаманти, використовують як коштовні камені у ювелірних прикрасах. Діаманти незмінно залишаються найкоштовнішими каменями.

Кремній високої чистоти застосовують як напівпровідника, у фотоелементах, транзисторах. Сполуки кремнію використовують у якості вогнетривких, ізоляційних матеріалів. Кварц використовують у п'єзоелементах, які перетворюють електричний сигнал у механічний та навпаки. На практиці Таблиця 5.2 – Застосування елементів IV А групи та їхніх сполук*

Сфера застосування	Карбон	Кремній	Германій	Олово	Плюмбум
1	2	3	4	5	6

Металургія, обробка металів	C – невід'ємна складова сталі (до 2,14%) та чавуну (більш 2,14%); алмази – для свердління, різання, шліфування особливо твердих матеріалів; C, CO – для відновлення металів з оксидів	Si – у якості відновника; легуючого компоненту; сировина для металургійних виробництв (бронзи, силумін); розкислювач (при виплавці чавуну)	у якості каталізатора	у сплавах (бронза, латунь бабіт тощо); легуючий компонент при одержанні сплавів титану; цирконію; станіювання сталі	перхлорат – при флотацийному збагаченні руд;
Хімічна промисло-вість	C – виробництво сірковуглецю; CO – одна з вихідних речовин органічного синтезу; CO ₂ – виробництво соди тощо	технічний Si – сировина для отримання кремній органічних сполук, силанів; SiO ₂ – для отримання SO ₂ , P	у виробництві побутових пластмас	для теплової стабілізації; синтезі полімерів	покриття для хімічної апаратури (стійкі до дії кислот)
Легка промисло-вість (текстильна, паперова, шкіряна тощо)	CS ₂ – виробництво віскози, вулканізація каучуку	виробництво штучних силікатних волокон; силікони (Si-вмісні полімери) – для виготовлення водонепроникних тканин		сполуки Sn ²⁺ – як протрава при фарбуванні тканин (наприклад, Na ₂ [Sn(OH) ₆])	у якості пігментів при фарбуванні тканин, наприклад, Pb ₃ O ₄ – яскраво-червоний; PbCrO ₄ – хромовий жовтий тощо
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	в якості палива; графіт – уповільнювач нейронів у ядерних реакторах; скловуглець – у атомній енергетиці	для виробництва сонячних батарей		у хімічних джерелах струму в якості анодного матеріалу, наприклад, марганцево-оловяний акумулятор	у свинцевих акумуляторах (катод PbO ₂ , анод – Pb); плюмбуму бісмутат, сульфід, йодид – у літєвих батареях тощо
Харчова промисловість	CO ₂ – виробництво цукру, пива, газованих напоїв	SiO ₂ – харчова добавка E551 (запобігас злежування); силікати – E500, E552, E553, E557, E560; тальк – E553, алюмосилікати E554 – E556, 559		понад 40% олова – для покриття консервних банок; олов'яна фольга (станіоль) – обгортки для харчових продуктів; хлорид – харчова добавка E512	свинцеві припої – для виготовлення консервних банок
Сільське господарство	поташ, карбамід – добриво; діалкілдітіо-карбамати – в якості фунгіцидів	силікати Na та K – для хімічного укріплення слабких ґрунтів; нефелін (алюмо-силікат) – добриво		у якості інсектицидів	у якості інсектицидів

Продовження таблиці 5.2

1	2	3	4	5	6
Медицина	Широко застосовуються похідні вугільної та карбонових кислот та інші органічні речовини, наприклад, активоване вугілля – для виведення токсинів, графіт у вигляді мазей – для лікування захворювань шкіри; алмазні напилення – шліфувальні насадки бормашин	SiO ₂ у якості допоміжної речовини (внесений до більшості фармокопей); ентеросорбент; тальк (магній гіросилікат) – у якості адсорбуючої та поглинаючої речовини	сполуки Ge мають нейротропну, гіпотензивну, фунгіцидну, бактерицидну, проти-вірусну, анти-радіаційну та проти-пухлинну активність; імуно-модулюючу здатність	амальгами – в стоматології	Pb – для захисту від іонізуючих випромінювань в рентгенівській техніці; хлорид – при виготовленні мазей для обробки пухлин

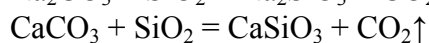
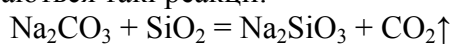
Будівництво та силікатна промисловість	карбону нітрид C_3N_4 та сіалон (отримують заміщенням у нітрид частини кремнію на алюміній) жаростійка конструкційна кераміка	SiO_2 – сировина для виробництва скла ($CaO \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2$ – віконне скло, $K_2O \cdot PbO \cdot SiO_2$ – кришталь), азбесту ($CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$), кераміки (будівельна кераміка – цегла, черепиця, труби, плитка; побутова кераміка – фаянсові та порцелянові вироби; технічна кераміка – ізолятори, автомобільні свічки запалювання, високотемпературні тигли тощо), цементу ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Fe_2O_3$) та ін.	виробництво керамічних виробів та емалей; виробництво спеціального оптичного скла	сполуки олова – жаро-стійких емалей та глазури; SnO_2 – домішка до скла, емалі, що надає білого забарвлення	PbO – для отримання деяких сортів скла (кришталь); $Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3$ – до свинцеве білило – у технології цементу
--	---	--	---	---	--

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

силікати натрію та калію називають розчинним або рідким склом (канцелярський клей). Рідке скло застосовується для виготовлення кислотостійкого цементу і бетону, для просякнення деревини, щоб запобігти займанню від вогню, а також для хімічного укріплення слабких ґрунтів. Цеоліти (природні та синтетичні алюмосилікати) використовують для створення йонообмінних смол (катіонітів).

Із природних матеріалів, що містять кремній, виготовляють скло, кераміку, цемент.

Скло — це твердий прозорий матеріал. Найпоширенішим є силікатне скло, основний компонент якого — оксид силіцію (IV) SiO_2 . Сировиною для виробництва звичайного скла є сода Na_2CO_3 , вапняк $CaCO_3$ і пісок SiO_2 . Усі складові частини очищують, змішують і сплавають за температури близько $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Спрощено відбуваються такі реакції:



Фактично до складу скла входять силікати натрію і кальцію, а також надлишок SiO_2 . Тому склад звичайного віконного скла можна подати такою спрощеною формулою: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Змінюючи склад шихти, додаючи різні добавки, одержують скло з наперед заданими властивостями. Так, якщо замість соди Na_2CO_3 взяти поташ K_2CO_3 , то можна добути високоякісне тугоплавке скло, з якого виготовляють хімічний посуд. А якщо взяти поташ K_2CO_3 , кремнезем SiO_2 і оксид плюмбуму(II) PbO , то утвориться кришталь. Особливий вид скла — кварцове скло. Воно являє собою склоподібну форму чистого кремнезему SiO_2 . Таке скло зовсім не чутливе до різких коливань температури, воно має цінні оптичні властивості (пропускає ультрафіолетові промені). Скло широко використовують майже у всіх галузях промисловості та в побуті. З нього виготовляють труби, тару, лабораторний посуд, деталі оптичних приладів, художні вироби, побутовий посуд. На основі скла виготовляють скловолокно, яке застосовують для пошиття спецодягу, а також склопластики, зокрема склотекстоліт. Цей склопластик — чудовий будівельний матеріал (міцний, не гниє, легко обробляється). Склотекстоліт використовують як конструкційний матеріал у машинобудуванні, а в електроніці — як ізолятор. На основі скла створюють мікрокристалічні матеріали — ситали. Вони дуже міцні, хімічно й термічно стійкі, а тому використовуються для виготовлення апаратури для хімічних виробництв, деталей машин і механізмів, труб, електроізоляторів тощо. Сучасна промисловість виробляє спеціальне скло, стійке проти дії радіоактивного випромінювання.

Вироби з глини називають **керамікою**, а керамічне виробництво — гончарним. Найпоширеніша кераміка та, що складається з різних оксидів, у тому числі — оксиду силіцію(IV) SiO_2 . Із керамічних виробів важливе значення мають порцеляна і фаянс.

Порцеляна — один із видів тонкої кераміки — білий матеріал, складається в основному з SiO_2 , Al_2O_3 і K_2O . Як сировину для добування порцеляни використовують білу глину — каолін, кварцовий пісок і польовий шпат ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Порцеляна має невелику пористість, через що вона водо- і газонепроникна, доволі високу механічну міцність і термостійкість, електроізоляційні властивості. З неї виготовляють санітарно-технічні вироби, електроізолятори, предмети побуту і художні вироби.

Фаянс — керамічний матеріал, схожий на порцеляну, покритий тонкою склоподібною плівкою — поливою. Містить ті самі компоненти, що й порцеляна, але в інших співвідношеннях. Із фаянсу виготовляють личкувальну плитку, посуд, художні вироби.

Велика група спеціальних керамічних виробів використовується у будівництві. З кераміки виготовляють

цеглу, панелі для стін, плитку для підлоги, черепицю, труби, а також глиняний посуд, горщики для квітів.

Цемент являє собою сірий порошок, який складається із силікатів та алюмінатів кальцію, що під час змішування з водою швидко висихає і твердне, перетворюючись на каменеподібну масу. Для добування цементу як сировину використовують вапняк, глину та інші речовини. Сировина завантажується у піч, перемішується і спікається за температури у межах 1400 — 1600 °С. Одержану масу, основними компонентами якої є CaO, SiO₂ і Al₂O₃, охолоджують і перемелюють на порошок. Добувають цемент різних сортів: морозовитривалий, такий, що швидко твердне, та ін. Цемент — важливий будівельний матеріал. Із суміші цементу, піску й води готують будівельні розчини. Цемент, змішаний з водою і наповнювачами (піском, щебенем, гравієм, шлаком), утворює суміш, з тужавінням якої утворюється бетон. Якщо бетоном залити сталевий каркас, дістанемо залізобетон. Із нього роблять балки, панелі, труби, мости, перекриття, шпали.

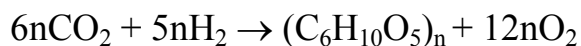
Германій — напівпровідник, з нього виготовляють діоди, тріоди, транзистори для радіотехніки. Монокристалічний германій застосовується в дозиметричних приладах, приладах для вимірювання напруженості магнітного поля. Завдяки прозорості в інфрачервоній області спектру металевий **германій** та його діоксид використовують в оптиці.

Олово застосовується в електронній промисловості, у виробництві комп'ютерів, надпровідникових матеріалів. SnO₂ використовується для виготовлення хімічних напівпровідникових сенсорів (для визначення O₂, CO, NO₂ та ін.). Дисульфід олова SnS₂, так зване “сусальне золото”, використовується для позолоти деревини.

Свинець йде на виготовлення покриття для електричних кабелів. Його застосовують для захисту від йонізуючих випромінювань в ядерній техніці; у друкарському сплаві (Pb+Sn+Sb), Pb(C₂H₅)₄ — плюмбум(II) тетраетил раніше широко застосовувався як антидетонатор моторного палива (етилований бензин).

5.9 Біологічна роль та токсикологія

Карбон — основа всіх органічних речовин. Карбон — основа життя. Будь-який живий організм складається значною мірою з карбону. Джерелом карбону для живих істот є вуглекислий газ з атмосфери або води. CO₂ відіграє значну роль у біологічних процесах. Він бере участь у фотосинтезі (при якому відбувається утворення полісахаридів з вуглекислого газу та води під впливом сонячного світла:



Біологічний цикл карбону закінчується або окисненням і поверненням в атмосферу, або захороненням у вигляді нафти або вугілля. CO₂ є одним з парникових газів (викликає парниковий ефект); також бере участь у геохімічних процесах (розчинення в океані та утворення карбонатів).

Високий вміст *вуглецю* в атмосферних аерозолях призводить до підвищення захворюваності населення, особливо верхніх дихальних шляхів та легенів. Професійні захворювання — в основному антракоз та пиловий бронхіт. *Оксид карбону (II) або чадний газ CO*, утворюється при неповному згоранні палива, взаємодіє з гемоглобіном крові, з утворенням комплексної сполуки, яка не здатна переносити кисень до тканин, а також сприяє відкладенню ліпідів (жирових бляшок) на стінках коронарних судин, що спричиняє розвиток атеросклерозу. *Оксид карбону (IV) або вуглекислий газ* нетоксичний, при невисоких концентраціях збуджує дихальний центр, при дуже високих — пригнічує його, має наркотичну дію, подразнює шкіру та слизові оболонки.

Сполуки *кремнію* є нетоксичними, але небезпечним є вдихання як високодисперсних частинок силікатів, так і кремній діоксиду — це призводить до виникнення небезпечної хвороби силікозу (руйнування легеневої тканини).

Сполуки *германію* є малотоксичними. Більш токсичними є двовалентні сполуки. Металічне *олово* є нетоксичним. Довготривала дія пилу олова призводить до пневмоконіозу (так званий станоз). Гостре отруєння сполуками олова характеризується головними болями, болями у животі, розладами зору, схудненням, у деяких випадках спостерігаються психічні розлади.

Небезпеку складає збільшення вмісту олова в консервованих продуктах та напоях, що може бути спричинене корозією та вимиванням металу з тари. Корозія підсилюється за наявності нітратів у продуктах харчування, тривалому зберіганні, підвищених температурах тощо.

Сполуки плюмбуму є надзвичайно токсичними. Вони призводять до пригнічення дії ферментів окислювально-відновних процесів, викликають злоякісні пухлини; розклад клітин головного мозку, мають мутагенну дію та негативно впливають на репродуктивну функцію людини.

Контрольні питання

1. Розгляньте будову атомів та можливі валентні стани елементів IV групи. Які ступені окиснення проявляють елементи в сполуках?
2. Охарактеризуйте зміни радіуса атомів, енергії йонізації, електронегативності в ряду C – Pb. Проілюструйте на прикладі оксидів елементів IV групи перехід від неметалічних до металічних властивостей.
3. Як і чому в цьому ряду змінюється стійкість сполук з вищим ступенем окиснення?
4. Які прості речовини утворюють елементи IV A групи? Розгляньте їхні алотропні модифікації. Чим пояснюється властивість атомів Карбону сполучатися у довгі ланцюги?
5. Охарактеризуйте хімічні властивості простих сполук елементів IV групи. Як їх отримують у промисловості?
6. Опишіть властивості водневих сполук елементів IV A групи.
7. Чому SiO_2 , на відміну від CO є твердою речовиною? Проілюструйте за допомогою рівнянь реакцій хімічні властивості оксидів карбону та кремнію.
8. Як змінюються кислото-основні властивості гідроксидів елементів IV групи? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
9. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_4$;
 $\text{Si} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3$;
 $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{H}_2[\text{Pb Cl}_6]$.
10. Як у промисловості використовуються сполуки кремнію?

6 p-ЕЛЕМЕНТИ III А ГРУПИ

План

- 6.1 Загальна характеристика елементів III А групи.
- 6.2 Знаходження у природі.
- 6.3 Фізичні властивості.
- 6.4 Способи добування.
- 6.5 Хімічні властивості.
- 6.6 Сполуки елементів III А групи.
- 6.7 Застосування.
- 6.8 Біологічна роль та токсикологія.

6.1 Загальна характеристика елементів III А групи

Елементи III А групи: Бор ${}^5\text{B}$, Алюміній ${}^{13}\text{Al}$, Галій ${}^{31}\text{Ga}$, Індій ${}^{49}\text{In}$ та Талій ${}^{82}\text{Tl}$ – мають мало стабільних ізотопів, що характерно для атомів з непарними порядковими номерами. Електронна конфігурація основного стану ns^2np^1 характеризується наявністю єдиного неспареного електрона. У збудженому стані вони мають три неспарені електрони, які, знаходячись у стані sp^2 -гібридації, беруть участь в утворенні трьох ковалентних зв'язків. При цьому в атомів елементів цієї підгрупи залишається одна незайнята орбіталь, і кількість валентних електронів виявляється меншою, ніж кількість доступних за енергією орбіталей. Тому багато ковалентних сполук елементів III А групи є кислотами Льюїса – акцепторами електронної пари, з якою вони не тільки підвищують своє координаційне число, але і змінюють свою геометрію – вона з плоскої стає тетраедричною (стан sp^3 -гібридації).

Властивості бору дуже відрізняються від інших елементів підгрупи. Бор – єдиний неметал, хімічно інертний, утворює ковалентні зв'язки (B–F, B–N, B–C тощо), кратність яких часто збільшується за рахунок pp - pp -зв'язування. Хімія бору більше нагадує хімію кремнію (діагональна аналогія).

У атомів алюмінію та його аналогів з'являються вакантні d -орбіталі, зростає радіус атома, тому координаційне число збільшується до шести (та вище).

Галій, Індій і Талій розташовані в Періодичній системі відразу за металами d -блоку, тому часто їх називають *постперехідними елементами*. Заповнення d -оболонки супроводжується поступовим стисненням атомів, а в $3d$ -ряду воно виявляється настільки сильним, що нівелює зростання радіуса при появі четвертого енергетичного рівня. У результаті d -стиснення іонні радіуси Алюмінію та Галію близькі, і атомний радіус Галію навіть менший, ніж Алюмінію.

Немонотонна зміна енергії йонізації (з локальним максимумом для Галію) вниз по групі пояснюється її залежністю як від ефективного заряду ядра, так і від радіуса атома. При переході від Al до Ga зростання ефективного заряду ядра виявляється більш значним, ніж зміна радіуса атома, тому енергія йонізації збільшується. Зменшення енергії йонізації від Ga до In обумовлено зростанням радіуса та ефективного заряду ядра. Зростання енергії йонізації при переході від In до Tl є результатом d - та f -стиснення, яке призводить до підсилення взаємодії електронів з ядром – «ефект інертної bs^2 -пари», що проявляється також у постперехідних елементах шостого періоду (Pb, Bi, Po) та призводить до зниження стабільності їхніх сполук у вищому ступені окиснення. Так, для Талію, Плюмбуму, Бісмуту та Полонію найбільш стійкими є сполуки зі ступенем окиснення +1, +2, +3, +4 відповідно.

Для сполук елементів III А групи найбільш характерний ступінь окиснення +3. У ряду B – Al – Ga – In – Tl стійкість таких сполук зменшується, а стійкість сполук зі ступенем окиснення +1, навпаки, збільшується. Енергія зв'язку E–Г у галогенідах та льюїсова кислотність останніх при переході від більш легких до більш важких елементів зменшується. Амфотерні властивості оксидів змінюються в бік більшої основності, гідроліз аквакатіонів послаблюється.

Хімія Індію та особливо Галію дуже подібна до хімії Алюмінію. Сполуки цих елементів у нижчому ступені окиснення диспропорціонують:



Для Талію, навпаки, ступінь окиснення +1 є найбільш стійким внаслідок інертності електронної $6s^2$ -пари.

6.2 Знаходження у природі

Бор порівняно мало розповсюджений у земній корі ($9 \cdot 10^{-4}$ мас.%), де він зустрічається у вигляді сполук з киснем: боратів та боросилікатів. Від назви одного з найпоширеніших боратів – бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (лат. *borax*) – і походить назва елемента.

За поширеністю в природі *Алюміній* займає третє місце після Оксигену і Силіцію (8,3 мас.%). Алюміній – найбільш розповсюджений метал, входить до складу багатьох мінералів (більше 250), найважливішими з яких є нефелін $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$, каолін $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, корунд Al_2O_3 . Коштовні камені – рубін, сапфір – це кристали корунду, забарвлені домішками оксиду хрому (рубін) та оксидами титану і феруму (сапфір). Також Алюміній входить до складу польових шпатів, лищаку, глини тощо.

Галій ($4,6 \cdot 10^{-4}$ мас.%), *Індій* ($2 \cdot 10^{-6}$ мас.%) та *Талій* ($8 \cdot 10^{-7}$ мас.%), відносяться до рідкісних елементів. Внаслідок близькості іонних радіусів галій супроводжує Алюміній у бокситах, а Талій – Калій у алюмосилікатах.

6.3 Фізичні властивості



Бор – тугоплавкий діамантний порошок чорного (кристалічний) або бурого (аморфний) кольору, погано проводить тепло та електричний струм. *Алюміній, галій, індій і талій* – сріблясті метали з характерним блиском, високою тепло- та електропровідністю. При зберіганні на повітрі талій швидко тьмяніє, внаслідок утворення оксидної плівки.

Кристалічний бор побудований з ікосаедрів (рисунок 6.1) – двадцятигранників, які утворюються з дванадцяти атомів бору. Бор утворює декілька модифікацій, які відрізняються способами просторового розміщення та з'єднання ікосаедрів – рисунок 6.1. У кристалі бору такі структурні одиниці утворюють систему, подібну щільній упаковці куль, в якій ікосаедри пов'язані між собою ковалентними зв'язками. Велика енергія зв'язків В-В (286 кДж/моль) між ікосаедрами зумовлює високі значення твердості, температури та енергії фазових переходів, а також хімічну інертність кристалічного бору. Кристалічний бор та багато його сполук (бориди, борани) відносяться до електроннодефіцитних, тому що двох електронів, що вони містять, недостатньо для утворення двоцентрових двоелектронних зв'язків. Навіть для найщільнішої α -ромбоедричної модифікації об'єм, який займає бор, складає всього 37% – у структурі бора є великі порожнечі, де можуть додатково розміщуватися атоми як самого бору, так і інших елементів.

Зменшення енергії зв'язку Е–Е із зростанням розміру атома призводить до зміни молекулярної ікосаедричної структури ковалентного бору на кубічне дуже щільне пакування атомів у металічному *алюміній*. Цим пояснюється різке зниження енергій атомізації та ентальпії фазових переходів (плавлення та кипіння) від бору до алюмінію. Алюміній – легкий, парамагнітний метал сріблясто-білого кольору, легко піддається механічній обробці. Густина алюмінію складає $2,7 \text{ г/см}^3$. Має високу тепло- та електропровідність, стійкий проти корозії завдяки утворенню на поверхні оксидної плівки.

Пухка структура металічного *галію* побудована із димерів Ga_2 , які зв'язані слабкими ван-дер-ваальсовими силами, і дуже схожа на структуру йоду. Цим пояснюється низька

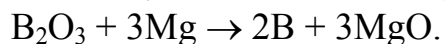
температура плавлення галію та унікальна широка область рідкого стану (30–2204°C). При плавленні його густина зростає (аналогічна аномалія характерна для води). Для руйнування ущільненої структури галію необхідна додаткова енергія, що зумовлює високу температуру кипіння.

Індій та талій кристалізуються в щільній металічній структурі (кубічній та гексагональній відповідно) з високими координаційними числами (12).

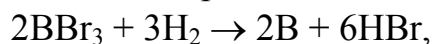
Внаслідок зростання розміру атомів, перекриття р-орбіталей, міцність металевих зв'язків і відповідно ентальпії атомізації, плавлення, температури кипіння простих речовин у ряду від Al до Tl зменшуються.

6.4 Способи добування

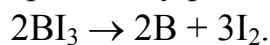
Аморфний бор, сильно забруднений боридами металів, отримують металотермічним відновленням оксиду чи зневодненої бури:



Більш чистий продукт утворюється при відновленні летких сполук бору воднем на нагрітій до 1150°C танталовій проволочці:

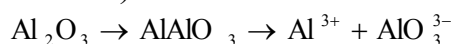


або при їх термічному розкладанні (500°C):



Хоча як елемент Алюміній є найбільш розповсюдженим у земній корі металом, але у вільному вигляді із руди його виділили близько 200 років тому, і тривалий час він був великою рідкістю і коштував дорожче золота.

Зараз за об'ємами виробництва *алюміній* займає одне з перших місць серед металів (світове виробництво сягає 20 млн. т у рік). Із бокситів *алюміній* виділяють електролізом. Спочатку боксит розчиняють під тиском у гарячому розчині NaOH, при цьому утворюється розчинний гідроксоалюмінат, який фільтруванням відокремлюють від гідроксиду заліза та інших нерозчинних домішок. Далі у розчин пропускають CO₂ та вносять ініціатор отримання кристалічного Al(OH)₃, який потім зневоднюють. Отриманий Al₂O₃ розчиняють у розплавленому кріоліті Na₃[AlF₆] (для того, щоб знизити температуру плавлення: для бокситу T_{пл.}=2072°C, для суміші з кріолітом – 800°C). Далі проводять електроліз розплаву (катодом є корпус електролізера, викладений графітовими плитками, анодом – графітовий електрод, на ньому виділяється кисень).



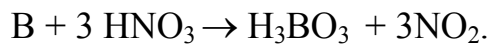
Під дією кисню графітовий анод згорає, при цьому утворюється значна кількість шкідливих речовин. На виробництво 1 т металу витрачається 550 кг аноду та велика кількість електроенергії.

Галій, індій, талій виділяють електролітично зі збагачених розчинів їхніх солей, які отримують як побічні продукти при переробці алюмінієвих, цинкових та свинцевих руд.

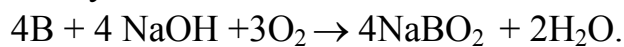
6.5 Хімічні властивості

Кристалічний бор хімічно інертний. З киснем він реагує лише за 750°C з утворенням B₂O₃. Не взаємодіє з гарячими концентрованими HF, HCl, NaOH. Аморфний бор хімічно більш активний і повільно окиснюється гарячими концентрованими HNO₃ та H₂SO₄, хромовою

сумішшю, концентрованими розчинами H_2O_2 , наприклад:



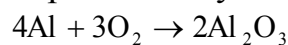
Бор реагує з розплавленими Na_2O_2 , KNO_3 , Na_2CO_3 , а за присутності окисника при нагріванні – і з лугами:



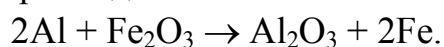
Суміші аморфного бору з KMnO_4 та PbO_2 при розтиранні загораються, а суміші з HIO_3 – вибухають. За високих температур бор реагує із більшістю простих речовин, за виключенням H_2 , Ge , Te , інертних газів та меркурію.

Алюміній, галій, індій взаємодіють з *неметалами* (O_2 , N_2 , S , галогенами тощо), з утворенням відповідних оксидів E_2O_3 , нітридів EN , сульфідів E_2S_3 , галогенідів EE_3 . За надлишку металу можна отримати нижчі сульфідні (GaS , InS) та галогеніди (InBr тощо). *Талій* за цих умов утворює сполуки зі ступенем окиснення +1.

Реакція *алюмінію* з киснем протікає під час нагрівання, коли тріскається захисна оксидна плівка на поверхні металу. Порошкоподібний алюміній при нагріванні активно згорає на повітрі:



Завдяки високій спорідненості до кисню, реакція окиснення алюмінію супроводжується великою кількістю теплоти та використовується для відновлення багатьох металів з їхніх оксидів, наприклад:



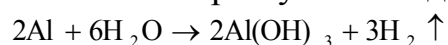
Цей процес називається алюмотермією та використовується для отримання сплавів феруму, марганцю, хрому, ванадію та ін.

З багатьма *металами* алюміній утворює інтерметаліди, наприклад, CuAl_2 , Al_2CuMg тощо.

Алюміній, галій, індій та талій розташовані лівіше водню в ряду напруг, тому термодинамічно можливе їх окиснення водою та кислотами-неокисниками.

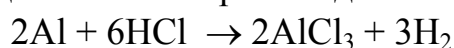
Взаємодія з водою:

Алюміній та галій реагують з водою, якщо з поверхні видалити захисну оксидну плівку:

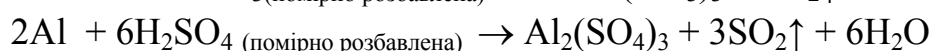
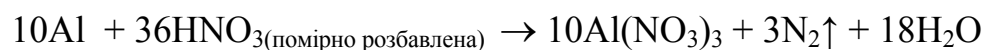


Взаємодія з розбавленими розчинами кислот:

Алюміній легко розчиняється в розбавлених кислотах з утворенням солі і виділенням водню (якщо з його поверхні видалити оксидну плівку):

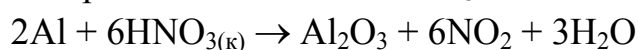


Проте дуже розбавлені розчини азотної та сульфатної кислот на алюміній практично не діють, відбувається пасивація, а в помірно концентрованих розчинах цих кислот алюміній розчиняється:



Взаємодія з концентрованими кислотами:

У концентрованих холодних HNO_3 і H_2SO_4 алюміній пасивується:



Індій та талій також розчиняються в кислотах, але талій при взаємодії з кислотами-неокисниками утворює солі Tl(I) . Реакція *талію* з галогенвмісними кислотами гальмується внаслідок утворення низько розчинних галогенідів. Похідні Tl(III) утворюються при дії на Tl «княжої води» чи інших сильних окисників.

Взаємодія з лугами:

Основні властивості сполук зростають у ряду $\text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$, а кислотні зменшуються. *Індій та талій* у лугах не розчиняються. Алюміній та галій реагують із лугами: $\text{Al} + 6\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2 \uparrow$

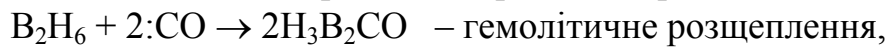
6.6 Сполуки елементів III А групи

Водневі сполуки.

Гідриди бору

Гідриди бору (борани) – одні з найбільш незвичайних неорганічних сполук із складною стехіометрією, великою різноманітністю хімічних реакцій. Борани – отруйні, нестійкі молекулярні сполуки з дуже неприємним запахом. Хімічно активні, легко окиснюються на повітрі та розкладаються водою.

Моноборан BH_3 нестійкий. Для нього характерні реакції приєднання молекул з неподіленими електронними парами, наприклад, приєднання аміаку. Особливе місце серед боранів займає диборан B_2H_6 , з якого синтезують всі інші борани. Його, в свою чергу, отримують відновленням сполук бору натрій гідридом чи літій алюмогідридом. Він також взаємодіє з кислотами Льюїса – донорами електронних пар:



літій тетрагідроборат

Тетрагідроборати – типові відновники, мають важливе промислове значення.

На повітрі диборан самозаймається з утворенням оксиду, а при нагріванні без доступу повітря утворює суміш вищих нестійких боранів.

Гідриди алюмінію, галію, індію та талію

Міцність ковалентних зв'язків E–H елементів III А групи зменшується. Властивості гідридів цих елементів значно відрізняються від властивостей гідридів бору. За звичайних умов гідриди Al, Ga, In, Tl – тверді нелеткі речовини, нерозчинні у полярних розчинниках.

Алюмінію гідрид $(\text{AlH}_6)_n$ – нестійка сполука, яка розкладається за 150°C , активно реагує з водою з виділенням водню. Гідриди Ga, In, Tl легко розкладаються вже за кімнатної температури.

Важливе значення мають комплексні гідриди MEH_4 , де M – лужний метал. З них найбільш важливим є літій алюмогідрид LiAlH_4 – нестійка сполука, легко розкладається за присутності вологи:

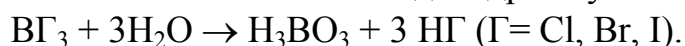


Має дуже сильні відновні властивості, його використовують при синтезі гідридів Si, S, P, C, Ge, Sn тощо, в органічному синтезі, а також для сушіння газів.

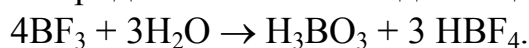
Галогеніди елементів III А групи

Галогеніди бору

Відомими є чотири вищих галогеніди бору: BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , BI_3 . У цьому ряду стійкість сполук зменшується, а льюїсова кислотність зростає. Від фториду до йодиду підсилюються міжмолекулярна взаємодія, тому зростають температури плавлення та кипіння: BF_3 , BCl_3 – гази, BBr_3 – рідина, BI_3 – летка тверда речовина. Тригалогеніди бору – акцептори електронів і легко взаємодіють з молекулами – донорами електронів (наприклад, NH_3). Кислотність сполук BG_3 виявляється в їхній схильності до гідролізу. Вони миттєво розкладаються водою:



Фторид повільно взаємодіє з водою:



Тетрафтороборна кислота, що утворюється в результаті цієї реакції значно сильніша, ніж HF.

Галогеніди алюмінію, галію, індію та талію

Для цих елементів відомі галогеніди складу EG_3 , EG_2 , EG . З них найбільше значення мають тригалогеніди. Всі вони малорозчинні у воді, за винятком TlF_3 , який повністю гідролізується з

утворенням $Tl(OH)_3$. При переході від Al до Tl стійкість сполук знижується. Для талію стійкими є сполуки зі ступенем окиснення +1, наприклад $TlCl$. Тригалогеніди EG_3 проявляють властивості кислот Льюїса та утворюють різноманітні комплексні сполуки, наприклад: $Al(NH_3)_3Cl_3$, $InCl_3(H_2O)_3$ тощо.

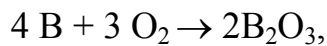
Оксигенвмісні сполуки

Для всіх елементів III групи характерне утворення оксидів та їхніх похідних з вищим ступенем окиснення +3. Для талію стійкими є оксиди та гідроксиди зі ступенем окиснення +1.

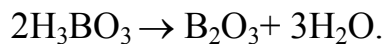
Кисневі сполуки бору

До найважливіших кисневих сполук бору відноситься бору оксид B_2O_3 , борні кислоти та їхні солі – борати.

Бору оксид B_2O_3 – отримують високотемпературним окисненням бору:

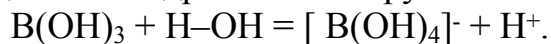


або зневодненням розплавленої H_3BO_3 :



За підвищених температур B_2O_3 відновлюється до бору лужними металами, магнієм, алюмінієм тощо.

Ортоборна (борна) кислота $B(OH)_3$ (H_3BO_3) – кінцевий продукт гідролізу розчинних сполук бору, наприклад, бури. Борна кислота – тверда речовина, розчиняється у воді, є одноосновною кислотою. Але її кислотні властивості зумовлені не відщепленням йону водню, а приєднанням гідроксильної групи молекули води, яка відіграє роль основи Льюїса:



Кислотні властивості H_3BO_3 проявляються в тому, що у присутності концентрованої H_2SO_4 (як водовіднімаючого засобу) зі спиртами вона утворює етери.

За часткової дегідратації H_3BO_3 вище $100^\circ C$ з неї утворюються *метаборні кислоти* $(HBO_2)_n$.

Борати – солі борних кислот. Завдяки легкості перебудування зв'язків B–O–B та різним комбінаціям бору з координаційними числами 3 та 4 існують численні варіанти зв'язування поліборатних аніонів (BO_3^{3-} , $B_3O_6^{3-}$, $B(OH)_4^-$, $(BO_2)_n^{n-}$, $B_2O_6(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$). З цієї точки зору борати подібні до силікатів та фосфатів. Склад водних розчинів боратів залежить від рН, концентрації, температури.

Оксиди та гідроксиди алюмінію, галію, індію і талію

Алюміній оксид Al_2O_3 існує у декількох кристалічних модифікаціях. Корунд α - Al_2O_3 – білий тугоплавкий порошок, за твердістю наближається до алмазу, хімічно інертний, що пояснюється щільністю його структури. γ - Al_2O_3 – хімічно активний, розчиняється у лугах та кислотах.

Корунд Al_2O_3 має амфотерний характер, нерозчинний у воді, кислотах та лугах. Перевести Al_2O_3 у розчин можна лише сплавленням із карбонатами, гідроксидами, гідрогенсульфатами:



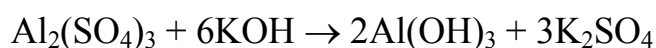
Галію оксид Ga_2O_3 за структурою та властивостями нагадує Al_2O_3 , *індію оксид In_2O_3* – жовта кристалічна речовина.

Талію оксид Tl_2O_3 виділяється у вигляді чорно-коричневого осаду при окисненні солей талію(I) у лужному середовищі:

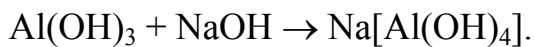
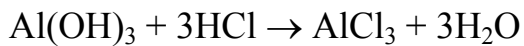


Гідроксид талію(III) невідомий.

Відповідні *гідроксиди Алюмінію, Галію та Індію* одержують непрямим шляхом, наприклад:



$Al(OH)_3$ – амфотерний гідроксид:

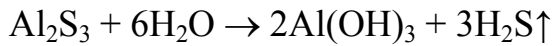


У ряду Al–Ga–In–Tl підсилюються основні властивості оксидів та гідроксидів. Якщо гідроксиди Алюмінію та Галію порівняно легко розчиняються у лугах, то гідроксоіндати утворюються лише за рН більше 13, а Tl₂O₃ розчинний лише у кислотах.

Термічна стійкість оксидів та гідроксидів знижується в групі зверху вниз, а окисна здатність – зростає. Tl₂O₃ розкладається вже за 100°C.

Солі трьохвалентних катіонів у розчинах дуже гідролізовані. Зверху вниз у групі схильність солей до гідролізу поступово зменшується. Склад катіонних форм Алюмінію, Галію та Індію в розчині доволі складний (утворюються різні аквагідросокомплекси).

Солі, утворені слабкими кислотами (сульфіди, карбонати й інші), гідролізуються незворотно. Наприклад:



Солі талію(III) – сильні окисники.

Кисневі сполуки зі ступенем окиснення +I детально досліджені лише для талію. Tl₂O, як і оксиди лужних металів, реагує з водою з утворенням гідроксидів. Гідроксид талію(I) – сильна основа, добре розчинна у воді, спирті, розчиняє скло, поглинає вуглекислий газ. За незначного нагрівання дегідратує.

6.7 Застосування

Найпоширеніші сфери застосування представлені в таблиці 6.1.

Алюміній – другий (після заліза) метал за масштабами використання у сучасній техніці, як в чистому вигляді, так і у сплавах. Особливе значення має дюралюміній, силумін, авіаль. *Силумін* – сплав алюмінію (85-90%) з кремнієм (10-15%). За міцністю силуміни не поступаються сталі, але набагато легші і мають винятково високі ливарні властивості, широко застосовуються в Таблиця Таблиця 6.1 – Застосування елементів III А групи та їхніх сполук*

Сфера застосування	Бор	Алюміній	Індій	Талій
1	2	3	5	
Металургія, обробка металів	добавка до сталей та сплавів кольорових металів для підвищення жароміцності корозійної оксид, натрій тетраборат – флюс при пайці; карбід нітрид тетраборат – абразив; борани, борати – зварюванні металів	<i>Al та його сплави найважливіші конструкційні матеріали; алюмотермії (відновлення металів із оксидів);</i> нітрид – в якості абразиву	для виробництва антикорозійних покриттів; компонент легкоплавких припоїв та сплавів, (дозволяє сплавляти метал із склом)	для легування германію, кремнію, сполук кадмію для надання їм акцепторних властивостей
Хімічна промисловість	оксид – в якості зневоднюючого агенту; К та Na пентаборати, метаборати; Са, Pb, Ва – виробництво скло-волокна, пластмас, відбілювачів, миючих засобів; фторид – каталізатор у органічному синтезі	активованій оксид – як каталізатор та осушувач; хлорид – каталізатор;		у якості каталізаторів при окисненні вуглеводнів, полімеризації, оксидуванні; для виробництва фарбників

Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна тощо)	натрій тетраборат – у шкіряній, текстильній (відбілювач), гумовій промисловості; К та Na пентаборати, метаборати Ca, Pb, Ba – у текстильній промисловості	алюмокалієві галуни (подвійні солі сульфату алюмінію з сульфатами одновалентних металів) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ застосовують для „білого” дублення шкіри, як протраву при фарбуванні тканин; хлорид, нітрат – у фарбуванні вовни; сульфат – у виробництві паперу		
Енергетика, атомна енергетика, джерела енергії, в т.ч. хімічні	борна кислота – в ядерній енергетиці (поглиначі нейронів); в уранових та сонячних батареях; борани – ракетне паливо;	у якості ракетного палива	система індій – меркурій оксид – для дуже стабільних та енергоємних акумуляторів; у складі спеціального скла для поглинання теплових нейронів у атомних реакторах	в атомній техніці для сцинтиляційних лічильників; солі – як антитетонатори палива у двигунах внутрішнього згорання
Електроніка, електро-техніка	в якості напівпровідника (наприклад, надпровідник MgB_2)	Al – для виготовлення провідів; мікроелектроніці провідники; $LaAlO_3$, $CaTiO_3$ – сегнетоелектрик	для виготовлення діодів, транзисторів, лазерів, електро-провідних покриттів; рідкокристалічних дисплеїв	у якості напівпровідника
<i>Продовження таблиці 6.1</i>				
1	2	3	5	6
Харчова промисловість	борна кислота – харчова добавка E284	Al – один з найпоширеніших пакувальних матеріалів харчових продуктів (для виготовлення консервних банок, фольги, еластичних упаковок, пробок); Al -вмісні глини – для очищення харчових жирів; Al – харчова добавка E173		
Сільське господарство	у якості добрив – бура, борна кислота,			у якості родентицидів – засобів боротьби з гризунами
Медицина	борна кислота – дезінфікуючий засіб; ^{10}B – для лікування раку	гідроксид – при печії, гастритах та виразках; у косметології – у складі косметичних глин, препаратів для дермабразії	ортофосфат – добавка до зубних цементів; радіоактивні ізотопи радіо-фармацевтичні препарати, застосовують для діагностики раку кісток	нуклід ^{201}Tl – для кардіологічних досліджень
Будівництво та силікатна промисловість	оксид – в скловарінні (для отримання забарвленого скла – в ньому розчиняються оксиди багатьох металів); борна кислота та натрій тетраборат – у виробництві скла та кераміки; К та Na пентаборати, метаборати Ca, Pb, Ba – виробництво глазури, емалі	Al -вмісні глини – сировина для виробництва цементу; цегли; оксид – виробництво вогнетривкої і хімічно стійкої кераміки; Al – у будівництві у якості газоутворюючого агенту; боксити		у виробництві спеціального скла

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

машинобудуванні. *Дюралюмін* – це складний сплав: \approx 4% міді, 1% магнію, 1% кремнію, 1% мангану та 93% алюмінію. Дюралюміни мають високу механічну міцність, за твердістю вони наближаються до сталі, але в 3 рази легші за неї. Це основний матеріал літакобудування. Велика кількість алюмінію йде на виготовлення дроту, фольги, еластичної упаковки.

Порошкоподібний алюміній використовують як сріблясту фарбу. Алюміній використовують для виготовлення дзеркал. Al_2O_3 має велике значення для виготовлення штучних рубінів і сапфірів, із яких роблять лазери і підшипники для точних механізмів. Сполуки алюмінію використовують у якості пігментів (наприклад, охра, умбра). Алюміній сульфат використовують для очистки води у якості коагулянту.

Індієві покриття мають високу відбиваючу здатність та застосовуються для виготовлення дзеркал та рефлекторів. *Талій* застосовується для отримання фотоелементів з великою чутливістю, виготовлення фотодіодів; у приладах інфрачервоної техніки тощо; амальгами талію – в якості теплоносія. В оптичній промисловості він використовується для виготовлення лінз, оптичних приладів, у складі різних сплавів – у машинобудуванні. Талій йодид додають у металогалогенові лампи. Використання талію обмежене внаслідок його токсичності.

Сполуки *Галію*, які мають напівпровідникові властивості, використовуються у високотемпературних випрямлячах, в інфрачервоній техніці, у виготовленні оптичного скла, у лампах ультрафіолетового випромінювання, при виготовленні високотемпературних термометрів та манометрів, у ядерних енергетичних реакторах. Сполуки Галію використовуються для виготовлення люмінесцентних матеріалів, мікросхем для електронних приладів, у медицині тощо. Галій – чудовий мастильний матеріал.

6.8 Біологічна роль та токсикологія

Бор – важливий мікроелемент, необхідний для рослин. Біологічна роль бору для людини не з'ясована. *Бор, оксид бору та ортоборна кислота* відносяться до сильнодіючих токсичних речовин із політропною дією. Мають виражену гепатотоксичну та гонадотропну, ембріотоксичну дію. Тривале надходження ортоборної кислоти призводить до зниження апетиту, нудоти, появи висипань. Дуже отруйні борани, вони викликають токсичний набряк легенів, уражають нервову систему, нирки та печінку.

Токсичність розчинних сполук *алюмінію* проявляється впливом на обмін речовин, особливо мінеральний, на функцію нервової системи, розмноження та ріст клітин. Довготривале вдихання пилу алюмінію призводить до фіброзування легеневої тканини. Сполуки алюмінію безпосередньо впливають на ядерний хроматін, змінюють активність ряду ферментів. Надлишок солей алюмінію знижує затримку в організмі кальцію, зменшує адсорбцію фосфору, що призводить до зниження вмісту АТФ та порушення процесів фосфорилування, одночасно збільшується в 10-20 разів вміст алюмінію у кістках, печінці, мозку, паращитовидній залозі. Порушується рухова активність, з'являються судоми, знижується пам'ять. Сполуки алюмінію мають також мутагенну дію.

Біологічна роль галію, індію та талію не з'ясована.

Галій – малотоксичний. При гострому отруєнні сполуками Галію спостерігаються короткочасне збудження, потім загальмованість, порушення координації рухів, ритму дихання. Сполуки Галію вражають нирки.

Працівники, які добувають *індій*, скаржаться на болі у суглобах, кістках, руйнування зубів, нервові та шлункові розлади, болі у ділянці серця та загальну слабкість.

Талій та його сполуки відносяться до високотоксичних речовин, що вражають центральну та периферичну нервову системи, шлунково-кишковий тракт та нирки; призводять до випадіння волосся.

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте будову атомів елементів III A групи. Які електронні конфігурації вони мають в основному та збудженому станах?
2. Проаналізуйте характер зміни атомних радіусів, енергій іонізації, спорідненості до електрону та електронегативності атомів у ряду B – Tl. Чим зумовлена немонотонність зміни атомних характеристик?
3. Які ступені окиснення характерні для сполук вказаних елементів? Як і чому змінюється стійкість сполук з вищим ступенем окиснення при переході від бору до талію? Яким чином досягається для бору координаційне число 4?
4. Як можна пояснити різницю фізичних та хімічних властивостей бору та алюмінію? Порівняйте властивості простих речовин. Проілюструйте їх відповідними рівняннями реакції.
5. Як у промисловості добувають алюміній та бор?
6. Проаналізуйте властивості оксидів та гідроксидів бору. Чим зумовлена здатність бору утворювати численні оксигенвмісні аніони?
7. Охарактеризуйте кислотно-основні властивості оксидів, гідроксидів Алюмінію, Галію, Індію та Талію. Чи властива амфотерність сполукам Талію?
8. На чому засновано застосування алюміній сульфату для очистки води? Назвіть інші сфери застосування алюмінію.
9. Проаналізуйте властивості водневих сполук елементів III A групи.
10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $Al \rightarrow Na_2AlO_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$.
 $BCl_3 \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow B \rightarrow NaBO_2$.

7.2 Фізичні властивості металів

Твердий агрегатний стан (за винятком ртуті), кристалічна структура, електро- та теплопровідність, специфічні механічні властивості (наприклад, пластичність). Вони непрозорі, мають металічний блиск. У найбільшій мірі властивість відбивати світло проявляється у срібла та індію, тому ці метали застосовуються при виготовленні звичайних та прожекторних дзеркал, рефлекторів. Метали мають блиск лише в компактному стані, а в дрібнодисперсному стані більшість з них чорного кольору і не мають блиску. Алюміній і магній зберігають металічний блиск навіть у порошкоподібному стані, вони здатні відбивати радіохвилі (ця властивість використовується в радіолокації).

Найкраще проводять струм золото, срібло, мідь, алюміній. З підвищенням температури електропровідність зменшується. Пластичність металів (здатність прокатуватися в тонкі листи, витягуватися в дріт) зменшується в ряду: золото, срібло, мідь, свинець, цинк, залізо.

За ступенем твердості всі метали значно відрізняються один від одного. Наприклад, калій та натрій – м'які метали, їх можна різати ножом, а хром за твердістю близький до алмазу.

Температура плавлення та густина металів також змінюється в широких інтервалах. Найбільш легкоплавкий метал – ртуть (температура плавлення $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), найбільш тугоплавкий – вольфрам (температура плавлення $3390\text{ }^{\circ}\text{C}$). Тому вольфрам застосовують для виготовлення ниток розжарювання для електричних ламп. Метали, які мають температуру плавлення вище $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, називаються тугоплавкими, нижче – легкоплавкими.

За густиною всі метали поділяють на легкі та важкі. До легких належать метали, густина яких менше 6 г/см^3 : лужні (Li, Na, K, Rb, Cs), лужноземельні (Ca, Sr, Ba), а також магній, берилій, скандій, титан, алюміній, ітрій тощо. Але не всі з цих металів мають необхідні в практичній діяльності людини механічні властивості. З іншого боку широке використання металу обмежується його вартістю. Найбільш легким металом є літій, густина якого $0,53\text{ г/см}^3$, а найбільш важким – осмій, густина якого $22,7\text{ г/см}^3$.

Метали відрізняються відношенням до електромагнітного поля. За цією властивістю вони поділяються на:

- ✍ феромагнітні метали – здатні намагнічуватися при дії слабких магнітних полів (наприклад, залізо, кобальт, нікель, гадоліній);
- ✍ парамагнітні метали – мають слабку здатність до намагнічування (алюміній, хром, титан та більша частина лантаноїдів);
- ✍ діамагнітні метали – не притягуються магнітом і навіть трохи відштовхуються від нього (наприклад, олово, мідь).

Схожість фізичних властивостей металів (електропровідність, блиск, пластичність, тугоплавкість) пояснюється особливістю будови їх кристалічних ґраток та металічним зв'язком. Метали мають кристалічну структуру, і для них характерні три типи кристалічних ґраток: кубічна гранецентрована, кубічна об'ємноцентрована і гексагональна. Характерні властивості металів є наслідком їхньої будови. Електрони, які заповнюють міжатомний простір, відбивають світлові промені. Це викликає непрозорість і блиск металів. Електрони в процесі свого переміщення всередині кристалічної ґратки металу переносять теплову енергію від нагрітих шарів до холодних. Хаотичний рух електронів у середині металу під дією прикладеної електричної напруги перетворюється в направлений, тобто метали проводять електричний струм. При підвищенні температури металу збільшується амплітуда коливання атомів та іонів, розташованих у вузлах кристалічної ґратки. Це ускладнює переміщення електронів, і електрична провідність металу зменшується. Від удару метал не руйнується, хоча окремі шари кристалічної ґратки при цьому зміщуються. Зчеплення між шарами весь час зберігається завдяки можливості вільного перерозподілу електронів.

7.3 Хімічні властивості

Метали мають відновні властивості. В цьому полягає їх головна, найбільш важлива

загальна хімічна властивість.

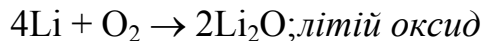
В ряду Al, Be, Mg, Ca, Li, Na, K, Rb, Cs відновна властивість збільшується. Metали як відновники вступають в реакції з різними окисниками, серед яких можуть бути прості речовини, кислоти, солі менш активних металів і деякі інші сполуки.

Відношення металів до простих речовин:

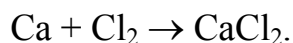
Metали утворюють оксиди, наприклад:



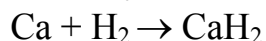
лужні метали поведуть себе по-різному по відношенню до кисню:



Metали взаємодіють із галогенами:

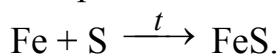


Найбільш активні метали головних підгруп настільки сильні відновники, що відновлюють навіть водень до ступеня окислення -1:

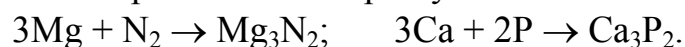


кальцій гідрид

Менш енергійно метали взаємодіють із сіркою:

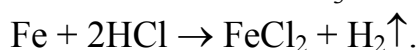
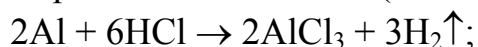


Ще менш енергійно метали реагують з азотом і фосфором:



Відношення металів до кислот:

Metали, що знаходяться в електрохімічному ряду напруг до водню, відновлюють йони водню з розбавлених кислот (за винятком йонів водню в HNO_3):

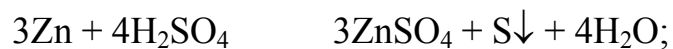


Metали, що знаходяться в ряду напруг після водню, не відновлюють водень з розбавлених розчинів кислот.

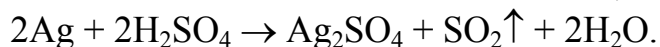
Розчини концентрованої сірчаної та азотної кислот, а також розбавлені розчини азотної кислоти, специфічно реагують з металами:

Взаємодія з концентрованою сірчаною кислотою:

• якщо метал знаходиться в електрохімічному ряду напруг до водню, то в результаті взаємодії з H_2SO_4 в залежності від умов перебігу реакції може відновлюватись SO_2 , S, H_2S , наприклад:



• якщо метал знаходиться в ряду напруг після водню, то з розчину H_2SO_4 відновлюється SO_2 :



Взаємодія металів з азотною кислотою:

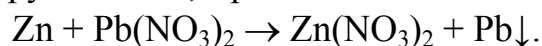
Таблиця 7.1 – Взаємодія металів з азотною кислотою

Активні метали (Mg, Zn)	Metали середньої активності (Fe, Cr, Ni)	Малоактивні метали (Pb, Cu, Hg, Ag)	Благородні метали (Au, Pt, Os, Ir)
----------------------------	---	--	---------------------------------------

з HNO ₃ конц.	з HNO ₃ розб.	з HNO ₃ дуже розб.	з HNO ₃ конц.	з HNO ₃ різної конц.	з HNO ₃ конц.	з HNO ₃ розбав.	з HNO ₃ будь-якої конц.
NO	N ₂ O або N ₂	NH ₃ (солі амонію)	Не реагують	NO ₂ , NO, N ₂ O або NH ₃	NO ₂	NO	не реагують

Відношення металів до розчинів солей:

При взаємодії з водними розчинами солей виконується таке правило: метали, які розташовані в електрохімічному ряду напруг ліворуч, відновлюють метали, що розташовані праворуч від них, з розчинів солей цих металів:

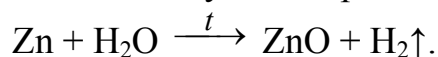


Тобто більш активний метал здатний відновлювати менш активний метал із розчину його солію

Найбільш активні метали (Ca, Li, Na, K, Rb, Cs) реагують з водою за звичайних умов:

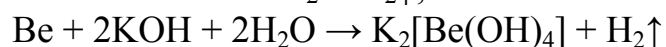
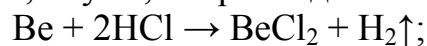
$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ (утворюються розчинні у воді основи – луги, і виділяється водень).

Менш активні метали реагують з водою за підвищеної температури з виділенням водню і утворенням оксиду або гідроксиду відповідного металу:



Відношення металів до основ:

Метали, гідроксиди яких амфотерні (Be, Al, Zn), як правило, взаємодіють з розчинами і кислот, і лугів, наприклад:



Таким чином, відношення металів до неметалів, води, кислот, лугів, розчинів солей менш активних металів підтверджує їх головну хімічну властивість – відновну здатність.

Метали можуть утворювати хімічні сполуки між собою. Вони називаються інтерметалічні сполуки або металіди (наприклад, Na₂Sb, AlSb, NiSb тощо). У них найчастіше не зберігаються ступені окиснення, характерні для сполук з неметалами. Хімічний зв'язок у металідах – металічний. За зовнішнім виглядом вони схожі на метали. Їх твердість вища, а пластичність набагато менша, ніж у металів, що утворюють металід. Металіди знайшли практичне застосування як напівпровідники.

7.4 Способи отримання металів

Значна хімічна активність металів призводить до того, що в земній корі вони зустрічаються переважно у вигляді сполук: оксидів, сульфідів, сульфатів, хлоридів, карбонатів тощо. Тільки деякі метали зустрічаються у вільному стані (наприклад, золото, платина, іноді срібло та мідь, може зустрічатися ртуть). Метали, які розташовані в електрохімічному ряду напруг ліворуч від водню, у вільному стані не зустрічаються.

Золото та платину отримують або шляхом механічного відділення їх від тієї породи, в якій вони містяться, наприклад, шляхом промивання водою, або шляхом вилучення їх з породи різними реагентами з наступним виділенням з розчину. Всі інші метали добувають хімічною переробкою їх природних сполук.

Мінерали та гірські породи, що містять в своєму складі метали або їх сполуки та придатні для промислового отримання металів, називаються рудами.

Для виділення металів з їхніх сполук, що містяться в рудах, необхідно здійснити процес їх відновлення:



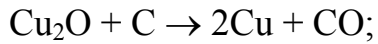
Отримання металів з руд – завдання металургії. Металургія – це наука про промислові способи отримання металів із природної сировини. Сучасна металургія отримує більше 75 металів та сплави на їх основі.

Розрізняють чорну та кольорову металургію. До чорної металургії відноситься

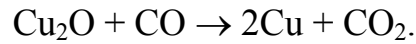
виробництво заліза, а також марганцю та хрому, тобто металів, які використовують в якості добавок до заліза, а до кольорової – виробництво всіх інших металів та їхніх сплавів.

Залежно від способів отримання металів розрізняють піро-, гідро- та електрометалургію.

Пірометалургія займає провідне місце у металургії. Вона охоплює способи отримання металів з руд за допомогою реакцій відновлення, що проходять за високої температури. В якості відновників застосовують вугілля, чадний газ, водень, метан:

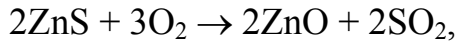


куприт кокс

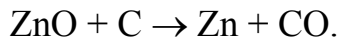


куприт чадний газ

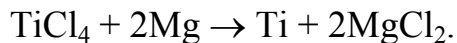
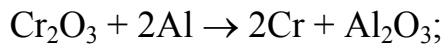
Якщо руда – сульфід металу, її попередньо переводять в оксид шляхом випалювання:



потім оксид металу відновлюють:

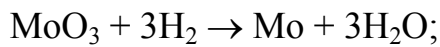


Відновлення металів за допомогою більш активних металів, називають металотермією. Наприклад:

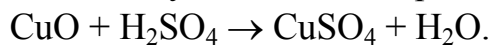


Металотермією зазвичай отримують ті метали, які при відновленні їхніх оксидів вуглецем утворюють карбіди. Це Mn, Cr, Ti, Mo, W тощо.

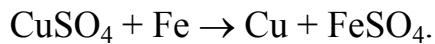
Іноді метали відновлюють з оксидів воднем. Наприклад:



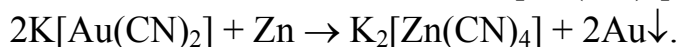
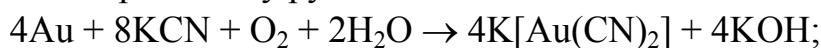
Гідрометалургія охоплює способи отримання металів з розчинів їхніх солей. При цьому метали, що входять до складу руди, спочатку переводять у розчин за допомогою відповідних реактивів, а потім вилучають з цього розчину:



Мідь переходить у розчин у вигляді сульфату, потім її вилучають з розчину електролізом або витісняють за допомогою порошку заліза.



Гідрометалургійним методом отримують до 25% усієї міді, яку видобувають. Так добувають і золото, якщо воно розсіяне у руді:



Електрометалургія охоплює способи отримання металів за допомогою електролізу. Цим способом добувають із розплавлених оксидів головним чином легкі метали: алюміній, натрій тощо. Наприклад, з розплаву при використанні інертних електродів:

-K	2
+A	1

Отже в основі всіх способів отримання металів з їхніх сполук лежать окисно-відновні процеси.

7.5 Сплави

Поряд з цінними властивостями, метали мають і такі характеристики, які небажані при виготовленні різних виробів. Наприклад, мідь та алюміній мають гарну електро- і теплопровідність, пластичність, але вони м'які, легко деформуються, і тому в чистому вигляді є непридатними для виготовлення металічних виробів. Тому частіше використовують сплави. Сплави – це системи, які складаються з двох або декількох металів та мають властивості,

характерні для металічного стану.

Ознаки, за якими можна класифікувати сплави:

- за кількістю компонентів: подвійні, потрійні тощо;
- за структурою: гомогенні (однофазні), гетерогенні (суміші), що складаються з декількох фаз;
- за характером металу, що складає основу сплаву – чорні (сталь, чавун), кольорові (сплави алюмінію, міді, нікелю і т.д.);
- за характерними властивостями (тугоплавкі, легкоплавкі, жароміцні, високоміцні, тверді, корозійностійкі);
- за технологічними ознаками: ливарні (для виготовлення деталей ливарними шляхом) та деформаційні (піддаються штампуванню, прокату та іншим видам обробки).

До складу сплавів можуть входити також неметали, наприклад, вуглець, кремній, бор. Властивості сплавів дуже різноманітні, вони залежать від складу сплаву та його внутрішньої структури.

Температура плавлення сплавів зазвичай нижча, а міцність і твердість вища, ніж у компонентів, які його утворюють. Сплав золота і срібла має більшу твердість, тоді як окремі метали є порівняно м'якими. Хімічний зв'язок у сплавах металічний. Сплави мають меншу електричну провідність і теплопровідність, ніж метали, що їх утворюють. Корозійна стійкість багатьох сплавів вища, ніж індивідуальних металів.

Найбільш важливі сплави кольорових металів:

Сплави на основі міді:

Латунь – сплав міді (від 60 до 90%) і цинку (40-10%). Міцніший за мідь, стійкий до окиснення. Застосовується в машинобудуванні, виготовленні побутових виробів.

Бронза. Давня справжня бронза – це сплав міді і 8-10% олова. Зараз олов'яна бронза поступово витісняється іншими бронзами, які мають кращі конструкційні властивості, до того ж, олово – дефіцитний метал. Алюмінієві бронзи містять 5-11% алюмінію. Наприклад, з алюмінієвої бронзи роблять розмінну монету „мідь”, виготовляють авіаційні двигуни. Свинцева бронза містить 25-28% свинцю, застосовується для виготовлення підшипників. Кремнієва бронза містить 4-5% кремнію, використовується як дешевий замітник олов'яної бронзи.

Мідно-нікелеві сплави:

Мельхіор. Містить 29-33% нікелю, стійкий до дії морської води, перегрітого пару та інших агресивних середовищ. Застосовують для виготовлення побутових речей: виделок, ложок, ножів. Мельхіор із вмістом нікелю 18-20% іде на виготовлення монет „срібло”. *Нейзільбер* – сплав міді, нікелю (13,5-16,5%) та цинку (18-22%) – з нього виготовляють медичні інструменти, побутовий посуд, художні вироби.

Сплави на основі нікелю:

Ніхром – сплави нікелю з хромом і з добавкою інших металів. Наприклад, 80% нікелю, 20% хрому або 60% нікелю, 25% заліза, 15% хрому. Їх використовують для виготовлення нагрівальних приладів.

Сплави на основі алюмінію:

Силуміни. Сплав алюмінію (85-90%) з кремнієм (10-15%). За міцністю силуміни не гірші від сталі, але набагато легші і мають винятково високі ливарні властивості, широко застосовуються в машинобудуванні.

Дюралюмін. Це складний сплав: \approx 4% міді, 1% магнію, 1% кремнію, 1% мангану та 93% алюмінію. Для них характерні високі механічні властивості, за твердістю вони наближаються до сталі, але в 3 рази легші за неї. Алюмінієві сплави широко застосовуються в авіаційній техніці, авто- та кораблебудуванні, також їх використовують для обшивки літаків, автобусів.

8 s-ЕЛЕМЕНТИ: ЛУЖНІ МЕТАЛИ І А ГРУПИ

План

- 8.1 Загальна характеристика елементів І А групи.
- 8.2 Знаходження у природі.
- 8.3 Фізичні властивості.
- 8.4 Методи добування лужних металів.
- 8.5 Хімічні властивості.
- 8.6 Сполуки лужних металів.
- 8.7 Застосування.
- 8.8 Біологічна роль та токсикологія.

8.1 Загальна характеристика елементів І А групи

До І А групи періодичної системи Д.І. Менделєєва входять Літій ${}^3\text{Li}$, Натрій ${}^{11}\text{Na}$, Калій ${}^{19}\text{K}$, Рубідій ${}^{37}\text{Rb}$, Цезій ${}^{55}\text{Cs}$ та Францій ${}^{87}\text{Fr}$ (радіоактивний елемент, отриманий штучно). Електронна конфігурація зовнішнього шару – ns^1 . Радіус атомів лужних металів та іонні радіуси збільшуються в ряду від Li до Cs.

Єдиний електрон на зовнішньому енергетичному шарі лужних металів слабо зв'язаний з ядром, що підтверджується низькими значеннями енергії іонізації, яка зменшується в групі зверху вниз. Атоми лужних металів легко віддають електрон з утворенням йонів Me^+ . Мають сталий ступінь окислення +1. Електронегативність лужних металів низька.

Дуже малий розмір йонного радіусу Li^+ та, як наслідок, висока поверхнева густина заряду та низьке координаційне число, призводять до того, що його сполуки відрізняються від інших лужних металів і мають більшу схожість зі сполуками магнію, елементу ІІ А підгрупи (діагональна аналогія).

8.2 Знаходження у природі

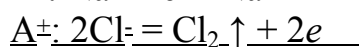
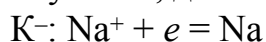
З лужних металів найбільш розповсюджені Натрій (2,64 мас.%) та Калій (2,50 мас.%), до того ж, завдяки великій хімічній активності, вони зустрічаються тільки у вигляді сполук. Основними джерелами калію та натрію є кам'яна сіль (NaCl), глауберова сіль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, сильвін KCl , сильвініт $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ та ін. На відміну від Натрію та Калію, сполуки Літію ($1,8 \cdot 10^{-3}$ мас.%), Рубідію ($7,8 \cdot 10^{-3}$ мас.%), Цезію ($2,6 \cdot 10^{-4}$ мас.%) в природі зустрічаються значно рідше, тому ці елементи відносять до рідкісних та розсіяних. Найважливішим мінералом Li є сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. Rb власних мінералів не має, Cs зустрічається в складі двох мінералів. В основному ці елементи є супутниками Na та K. Натрій, Калій, Літій, Цезій входять до складу різноманітних силікатів та алюмосилікатів.

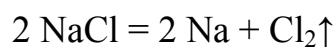
8.3 Фізичні властивості

У вільному стані елементи І А підгрупи – легкоплавкі, м'які, сріблясто-білі (крім золотисто-жовтого цезію) метали, що мають високу пластичність. Найтвердішим є літій, всі інші легко ріжуться ножом та розкатуються у фольгу. В кристалічному стані мають об'ємноцентровану кристалічну ґратку з металевим типом хімічного зв'язку. Мають металевий блиск (але на повітрі тьмяніють), високу електропровідність, низькі температури плавлення та кипіння.

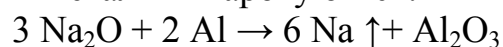
8.4 Методи добування лужних металів

Всі метали першої групи – сильні відновники, тому їх добування потребує значних енергетичних затрат. Для отримання лужних металів у промисловості використовують електроліз розплавів їх галогенідів, іноді гідроксидів. Натрій отримують переважно електролізом розплаву NaCl , до якого для зниження температури плавлення додають CaCl_2 .





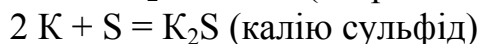
Відомі також відновлювальні методи добування лужних металів із оксидів чи солей менш активними металами, коксом чи кремнієм (у вакуумі при $T = 300^\circ\text{C}$), завдяки тому, що у вакуумі активні метали випаровуються:



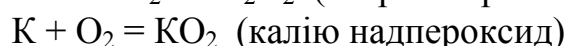
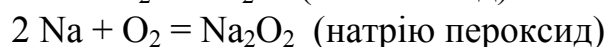
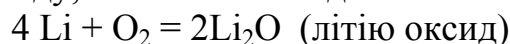
8.5 Хімічні властивості

Всі лужні метали дуже активні, мають сильні відновні властивості.

Взаємодія з простими речовинами. Лужні метали реагують з Hal_2 , O_2 , а при нагріванні S , H_2 , P , N_2 з утворенням відповідно сульфідів, гідридів, фосфідів, нітридів і т.п.



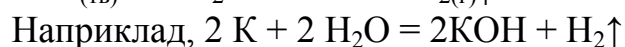
В результаті взаємодії з *киснем* утворюються продукти згорання лужних металів різного складу, в залежності від активності металу:



Для важких лужних металів характерне утворення досить стійких озонідів EO_3 .

З іншими *металами* лужні елементи здатні утворювати інтерметаліди.

Всі лужні метали *взаємодіють з водою*:



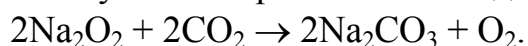
Ця екзотермічна реакція перебігає дуже швидко, натрій спалахує, а більш важкі метали реагують з вибухом.

Взаємодія з іншими *складними речовинами*. Активно (з вибухом) реагують з кислотами; з рідким аміаком з утворенням амідів; спиртами; карбоновими кислотами.

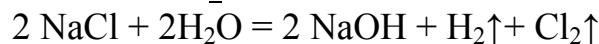
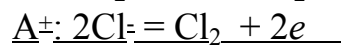
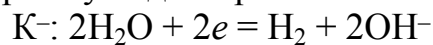
8.6 Сполуки лужних металів

Сполуки лужних металів з киснем (*оксиди, пероксиди, надпероксиди, озоніди*) мають основний характер, активно реагують з водою з утворенням *гідроксидів* MeOH - сильних лугів, що являють собою безбарвні гігроскопічні речовини, дуже добре розчинні у воді. Вони беруть участь у всіх реакціях, характерних для лугів — реагують з кислотами, кислотними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами.

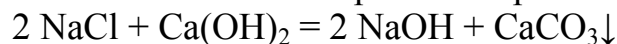
Властивість пероксидів окиснювати кисень вуглекислого газу до кисню, використовується в протигазах та підводних човнах:



Серед гідроксидів металів I A групи найбільше значення в промисловості має натрію гідроксид NaOH (їдкий натр, каустична сода). Його отримують у великих кількостях шляхом електролізу водних розчинів NaCl :

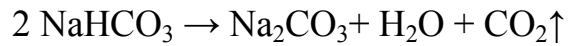


Також його можна отримати карбонатним шляхом:



Більшість *солей* лужних металів добре розчинні у воді. Найбільше практичне значення мають *карбонати* – Na_2CO_3 (кальцинована сода) та NaHCO_3 (харчова, питна сода). Основна кількість соди у світі виробляється за методом Сольве, запропонованому ще на початку XX ст. Суть методу: водний розчин NaCl , до якого додають аміак, насичують вуглекислим газом за температури $26 - 30^\circ\text{C}$. Так утворюється малорозчинний натрію гідрокарбонат, який потім

кальцинують за 100°C:



8.7 Застосування

Лужні метали широко використовуються в промисловості (таблиця 8.1). Крім того, металічний *натрій* використовують в газорозрядних лампах (строк служби – 12- 24 тис. годин), сполуки цезію та рубідію широко використовуються в оптиці, в якості добавок в газове середовище галогенових світильників. Сполуки лужних металів використовують для регенерації повітря на підводних човнах та в ізолюючих протигазах; в лазерній техніці.

8.8 Біологічна роль та токсикологія

Калій та натрій функціонально пов'язані між собою і виконують в організмі наступні функції: створення умов для виникнення мембранного потенціалу та м'язових скорочень; підтримка осмотичної концентрації крові; кислотно-лужного балансу; нормалізація водного балансу. Калій дуже важливий біогенний елемент для рослин. Надлишок натрію викликає набряк ніг та обличчя, а також підвищене виділення калію з сечею. За нестачі калію виникають порушення роботи серцевої та скелетної мускулатури, за його надлишку розвивається виразка тонкого кишківника.

Таблиця 8.1 – Застосування лужних металів та їхніх сполук*

Сфера застосування	Літій	Натрій	Калій	Рубідій, цезій
1	2	3	4	5
Металургія, обробка металів	у чорній металургії - для розкислення, легування сплавів; <i>при виплавці алюмінію</i> ; в якості флюсу для зварювання. <i>Сплави з літієм, зокрема алюміній-літієві, нові перспективні матеріали в авіації та космонавтиці</i>	в якості відновників (наприклад, при добуванні титану, цирконію); в гальванотехніці (ціанід, хлорат) Гідроксид, фторид, йодид, гексафтороалюмінат – у виробництві алюмінію; в якості флюсу для пайки алюмінієвих сплавів, NaN ₃ - для азотування	калію фтороборат - флюс для пайки сталей та кольорових металів; KF - при виробництві Al; флюс для зварювання.	в електродах для зварювання металів
Хімічна проми-словість	у чистому вигляді в якості відновника; сполуки – в косметичній промисловості	у чистому вигляді - в якості відновників; каталізаторів. <i>Гідроксиди, а також хлориди, карбонати – найважливіші продукти хімічної індустрії</i> , які широко використовуються при виробництві мила та інших миючих засобів, фарб, солей, скла, паперу і т.і.		в якості каталізаторів
Легка проми-словість (текстильна, шкіряна)	для відбілювання тканин	Na ₂ O ₂ , NaOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₃ – для відбілювання, обробки тканин, шкіри	калію дихромат – у дубленні шкіри	
Силікатна промисло-вість	<i>у виготовленні спеціальних сортів скла (які мають підвищену стійкість до розтріскування і розколювання; кераміки</i>	широко використовують натрію карбонат, гідроксид, сульфат, фторид	KOH, KNO ₃ , K ₂ CO ₃ (зокрема для тугоплавкого скла)	у виробництві спеціального скла, що зварюється з металом
Медицина	солі мають психотропну дію і використовуються в медицині для профілактики та лікування психічних захворювань	броміди K та Na мають заспокійливу дію NaHCO ₃ - антисептик для полоскань; кислотонейтралізуючий засіб; для усунення ацидозу і т. п.; також у медицині використовуються Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (глауберова сіль) натрію йодид, сульфат, фторид і т.і.	перманганат – антисептичний засіб	Cs – в лікуванні виразкової хвороби, дифтерії, шизофренії; в апаратах для рентгено-діагностики
<i>Продовження таблиці 8.1</i>				
1	2	3	4	5
Харчова промисловість	сполуки літію – для консервування	<i>NaCl – найдавніша смакова добавка та консервант; NaHCO₃ - харчова добавка E500; у хлібопекарстві; виробництві кондитерських виробів, напоїв і т.п.;</i> NaNO ₃ – E 251, NaNO ₂ – E250 і т.і.	карбонат – харчова добавка E501; хлорид – E508; нітрат – E252 та ін.	

Атомна енергетика	у чистому вигляді завдяки низькій температурі плавлення, високій теплопровідності, температурі кипіння значно вищій ніж у води) застосовують як теплоносії атомних реакторів на швидких нейронах.			
	для отримання тритію			
Електроніка	триборат літію-цезію використовується в радіоелектроніці; сплав літія та купрума сульфідів – ефективний напівпровідник	металічний Na – в якості матеріалу для електричних проводів, що застосовуються для дуже великих струмів		<i>фото-електричні прилади;</i> напівпровідники; оптичні матеріали в радіоелектроніці; п'єзо-електричні матеріали
		Натрію-калію тарtrat (сегнетова сіль) в якості п'єзоелектрика		
Хімічні джерела струму	<i>літієві акумулятори (які використовуються в мобільних телефонах, цифрових фотоапаратах та ноутбуках)</i>	у сірко-натрієвих акумуляторах	гідроксид – в лужних акумуляторах	у лужних акумуляторах, здатних працювати за дуже низьких температур
Сільське господарство		у якості добрива використовується нітрат – чилійська селітра; NaF — для обробки деревини	<i>сполуки калію застосовують головним чином в якості добрив (калію карбонат – поташ; хлорид – сильвін, калійна сіль, нітрат – калійна селітра).</i>	

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

Контрольні питання

1. Вкажіть, як змінюються властивості елементів та їх сполук у ряді від Li до Cs.
2. Чому властивості літію більше подібні до властивостей магнію, ніж металів IA групи?
3. Поясніть взаєморозташування лужних металів в електрохімічному ряді напруг.
4. Як добувають лужні метали в промисловості? Обґрунтуйте можливість їх добування хімічним шляхом.
5. Чому лужні метали зберігають під шаром гасу?
6. Які процеси протікають при електролізі розплаву та розчину NaCl?
7. Які сполуки утворюються при взаємодії лужних металів з киснем? Визначте ступінь окислення елементів у цих сполуках.
8. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $Na \rightarrow NaH \rightarrow NaOH \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaOH$;
 $K \rightarrow KOH \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow KCl \rightarrow KOH$.
9. Напишіть чотири неоднотипні рівняння реакцій, в процесі яких відбувається утворення:
а) натрій гідроксиду; б) калій хлориду; в) натрій карбонату.
Вкажіть сфери їх застосування.
10. Наведіть реакції, що характеризують основний характер оксидів та гідроксидів лужних металів.

9 s- ЕЛЕМЕНТИ II А ГРУПИ

План

- 9.1 Загальна характеристика елементів II А групи.
- 9.2 Знаходження у природі.
- 9.3 Фізичні властивості.
- 9.4 Способи добування.
- 9.5 Хімічні властивості.
- 9.6 Сполуки елементів II А групи.
- 9.7 Застосування.
- 9.8 Біологічна роль та токсикологія.

9.1 Загальна характеристика елементів II А групи

До II А групи періодичної системи Д.І. Менделєєва належать Берилій ${}^4\text{Be}$, Магній ${}^{12}\text{Mg}$ та чотири лужноземельні метали (ЛЗМ): Кальцій ${}^{20}\text{Ca}$, Стронцій ${}^{38}\text{Sr}$, Барій ${}^{56}\text{Ba}$ та Радій ${}^{88}\text{Ra}$ (радіоактивний елемент). Електронна конфігурація зовнішнього шару – ns^2 . Характерна ступінь окиснення в сполуках +2, але є відомості про існування сполук зі ступенем окиснення +1. Завершеність ns -атомної орбіталі (АО) передбачає інертність елементів, але наявність близько розташованих np -АО дозволяє електронам легко переходити на гібридні sp -орбіталі та брати участь в утворенні двох зв'язків. Цей перехід характерний для першого елемента групи – Берилію та частково для Магнію. Інші елементи ковалентних зв'язків практично не утворюють і в сполуках знаходяться виключно у вигляді двозарядних катіонів Me^{2+} . Як і в ряді лужних металів, радіус атомів елементів та йонні радіуси збільшуються в групі зверху вниз, енергія йонізації зменшується.

Берилій, подібно до елемента першої групи Літію, значно відрізняється за властивостями від інших елементів другої групи. Це також пояснюється дуже малим розміром йонного радіуса, високою густиною заряду, великим значенням енергії атомізації та йонізації. Відсутність d -орбіталей призводить до того, що координаційне число для Берилію дорівнює 4. За багатьма властивостями Берилій схожий на Алюміній (діагональна схожість). Магній займає проміжне положення, з одного боку він схожий до лужноземельних металів (переважно йонний характер сполук, наявність координаційного числа 6), а з іншого (розчинність гідроксиду, солей) – до Берилію. Лужноземельні елементи (Ca, Sr, Ba та Ra) утворюють єдину родину, в межах якої властивості змінюються більш менш монотонно. Для них характерне утворення йонних зв'язків та високі координаційні числа.

9.2 Знаходження у природі

Серед елементів другої групи найбільш розповсюдженими є Кальцій та Магній (2,96 та 2,50 мас.%).

Магній входить до складу багатьох силікатів та алюмосилікатів, наприклад, $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ – олівін, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – шпінель, $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – тальк. Під час випаровування морської води магній осідає у вигляді гіркої солі $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, карналіту $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Досить поширеними мінералами є $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$ – доломіт, магнезит MgCO_3 , азбест $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_4$.

Берилій належить до рідкісних елементів ($2\cdot 10^{-4}$ мас.%). В природі зустрічається у вигляді мінералу берилу $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$. Відомо кілька алотропних модифікацій берилу. Прозорі його зразки, забарвлені домішками в різні кольори, є коштовними каменями (аквамарини). Ізоморфне заміщення частини йонів Al^{3+} на Cr^{3+} забарвлює берил у зелений колір, це смарагд (рисунок 9.2). Берилій входить також до складу мінералів фенакіту Be_2SiO_4 та хризоберилу $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$. Прозорі кристали останнього мінералу називаються олександритом.

Кальцій утворює 385 мінералів. Більша частина кальцію знаходиться в складі силікатів та алюмосилікатів, наприклад, у польовому шпаті $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ анортиті. У вигляді осадових порід сполуки кальцію представлені крейдою та вапняками, які складаються в основному з мінералу

кальциту CaCO_3 , рідше зустрічається його кристалічна форма – мармур. Доволі широко розповсюджені ангідрит CaSO_4 , гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 9.1), флюорит CaF_2 , доломіт $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ і т.д. Наявність сполук кальцію та магнію у воді визначає її твердість.

Стронцій (0,065 мас.%) та Барій (0,065 мас.%) зустрічаються у вигляді карбонатів (вітерит BaCO_3 , стронціаніт SrCO_3), сульфатів (SrSO_4 целестин, BaSO_4 барит).



Рисунок. 9.1 – «Гіпсова троянда» з Сахари, 10 см довжиною

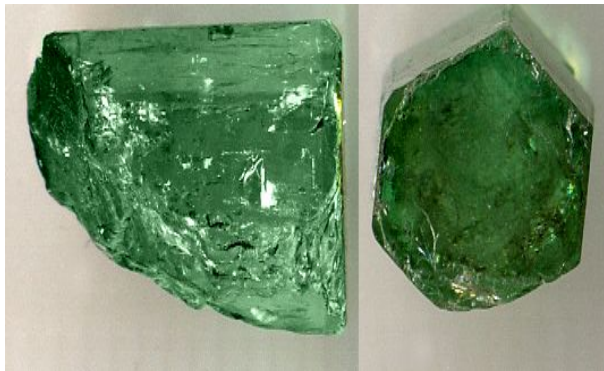


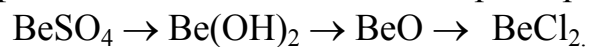
Рисунок 9.2 – Кристали смарагду

9.3 Фізичні властивості

У вільному вигляді елементи другої групи – сріблясто-білі метали. Берилій відрізняється від інших високою твердістю та порівняно низькою пластичністю. Магній та лужноземельні метали – ковкі та пластичні метали, відносно м'які. В цілому, в порівнянні з лужними металами, метали II А групи мають більшу густину, твердість, температуру плавлення. Все це свідчить про те, що металевий зв'язок міцніший, ніж у лужних металів, тому що в його утворенні беруть участь обидва валентні електрони, а зменшення атомного радіуса призводить до більш повного перекриття орбіталей.

9.4 Способи добування

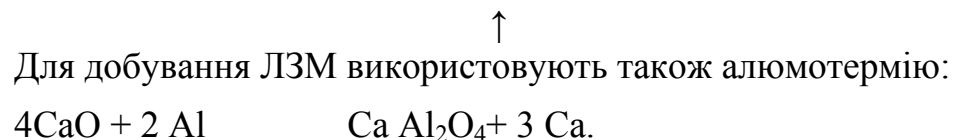
Берилій та магній в промисловості добувають переважно електролізом їхніх розплавлених солей. Першою стадією вапняково-сульфатного методу одержання берилію є спікання берилу з вапном. Одержаний сплав обробляють сульфатною кислотою, переводячи берилій в берилій сульфат. Потім здійснюють такі перетворення:



Також відомі лужний, фторидний, хлоридний метод переробки берилу з відокремленням сполук алюмінію, дуже схожих за властивостями на сполуки берилію.

Металічний берилій одержують електролізом розплаву BeCl_2 у суміші з NaCl (знижує температуру, при якій проводять електроліз, до 350°C).

Магній, кальцій та інші лужноземельні метали одержують, в основному, електролізом розплаву хлоридів з додаванням KCl або зневодненого карналіту, а також карботермією за реакцією:



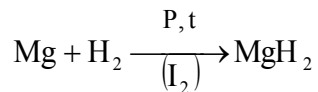
9.5 Хімічні властивості

Берилій та магній значно відрізняються за своїми властивостями від лужноземельних металів

Взаємодія з простими речовинами:

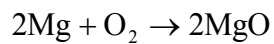
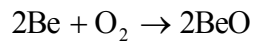
Берилій безпосередньо не реагує з водою і його гідрид одержують непрямим шляхом:

Магній гідрид одержують безпосередньо взаємодією Mg і H₂ за високого тиску і наявності каталізатора – I₂:



Лужноземельні метали – дуже активні, при нагріванні в атмосфері водню утворюють солеподібні гідриди – MeH₂.

Реакції з киснем протікають при нагріванні за рівняннями:



При згоранні на повітрі поряд з оксидами утворюються також нітриди E₃N₂.

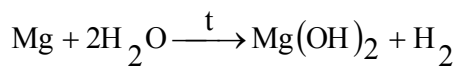
Більш активні ЛЗМ здатні утворювати пероксиди.

Берилій за кімнатної температури безпосередньо взаємодіє з *фтором*, при нагріванні з *вуглецем, азотом, сіркою та галогенами*. Магній, кальцій при нагріванні реагують з воднем, галогенами, а також з вуглецем, азотом та сіркою, фосфором.

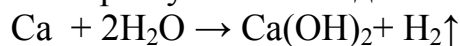
Взаємодія з водою:

Берилій не реагує з водою навіть за високих температур, оскільки його поверхня вкрита дуже міцною, стійкою плівкою оксиду BeO.

Магній – стійкий у холодній воді, але інтенсивно взаємодіє з киплячою водою:

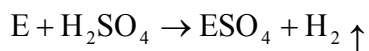
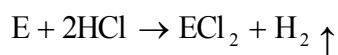


ЛЗМ легко реагують з холодною водою з утворенням лугів:

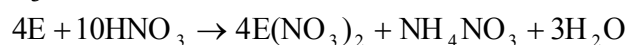


Взаємодія з розбавленими розчинами кислот:

Всі представники легко розчиняються в розбавлених кислотах з утворенням солі та виділенням водню:

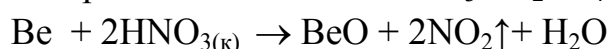


При взаємодії з розбавленим розчином HNO₃ серед продуктів відновлення переважає NH₄NO₃. Тобто всі ці метали активні відновники:



Взаємодія з концентрованими кислотами:

У концентрованих холодних HNO₃ і H₂SO₄ берилій пасивується:

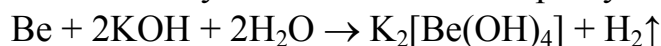


Як активний метал, магній та ЛЗМ відновлюють сульфат-іон при взаємодії з конц. H₂SO₄ до H₂S:

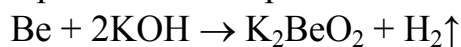


Взаємодія з лугами:

Берилій на відміну від магнію та ЛЗМ реагує з лугами з утворенням гідроксоберилатів:



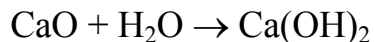
При взаємодії з розплавами лугів за 400-500⁰С утворюються диоксоберилати:



9.6 Сполуки елементів II А

Характерний ступінь окиснення у сполуках +2. Оксид BeO амфотерного характеру, за кімнатної температури він не взаємодіє з водою, кислотами, лугами. MgO – основного характеру, легко реагує з кислотами, а в подрібненому стані та при нагріванні – з водою. Оксиди ЛЗМ також

мають основний характер, енергійно реагують з водою (з виділенням великої кількості теплоти).

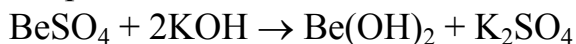


(гашене вапно, водна суспензія – вапнякове молоко).

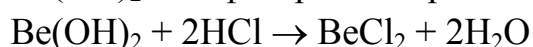
Для всіх елементів, крім берилію, отримані також пероксиди.

Кальцій оксид – негашене вапно у великих кількостях отримують розкладанням карбонату.

Гідроксиди. Be(OH)_2 , на відміну від магній гідроксиду Mg(OH)_2 та гідроксидів ЛЗМ, одержують непрямим шляхом:

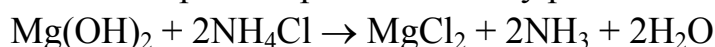


Be(OH)_2 – амфотерний гідроксид:



Mg(OH)_2 та всі гідроксиди ЛЗМ – основні (в ряду магній, кальцій, стронцій, барій збільшується активність, розчинність у воді, термічна стійкість до розкладання).

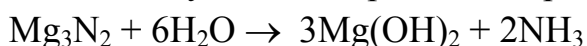
Магній гідроксид розчиняється у розчині NH_4Cl :



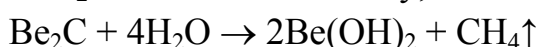
Зумовлено це тим, що Mg(OH)_2 сильніша основа, ніж розчин аміаку, і NH_4Cl розчиняє захисну плівку Mg(OH)_2 на поверхні металу, тому металічний магній бурхливо взаємодіє з водою за наявності NH_4Cl з виділенням водню.

Галотеніди берилію – ковалентні сполуки; магнію та ЛЗМ – йонні сполуки, добре розчиняються у воді (крім фторидів, наприклад практично нерозчинний MgF_2).

Нітриди E_3N_2 – тугоплавкі кристалічні речовини, які незворотно гідролізуються водою.



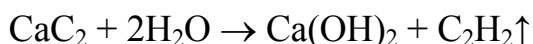
Карбід Be_2C – похідний метану, тоді як Mg_2C_3 – похідний алілену, CaC_2 - ацетиленід:



метан



алілен



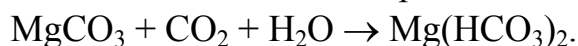
ацетилен

Розчинність *сульфатів* знижується в групі зверху вниз, а їхня термічна стійкість зростає. Малорозчинний у воді кальцій сульфат виділяється із водних розчинів у вигляді $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс, при нагріванні він переходить в алебастр - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, потім в безводний ангідрит CaSO_4 , який за 1200°C розкладається до оксиду CaO .

Карбонати елементів другої групи при нагріванні розкладаються:

BeCO_3 має найнижчу температуру розкладання.

Солі магнію та кальцію зумовлюють твердість води. Розрізняють некарбонатну *твердість* (хлориди та сульфати) та карбонатну твердість води (гідрогенкарбонати кальцію і магнію, які в природі виникають внаслідок реакції:



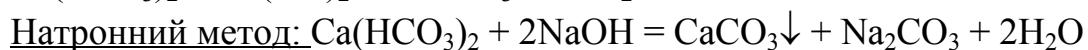
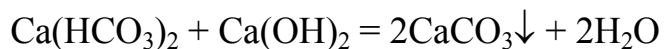
Розрізняють постійну твердість та тимчасову, що зумовлена гідрогенкарбонатами та видаляється кип'ятінням:



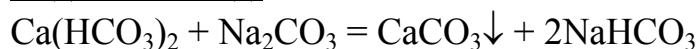
Постійна твердість кип'ятінням не усувається.

Для видалення карбонатної твердості методом осадження використовують вапняковий, натронний та содовий методи.

Вапняковий метод використовують у випадку високої карбонатної твердості (T_K) та малої некарбонатної ($T_{нк}$):

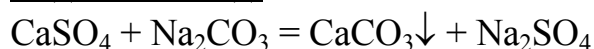


Содовий метод.

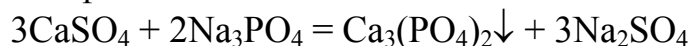


Для видалення некарбонатної твердості використовують содовий та фосфатний методи.

Содовий метод.



Фосфатний метод.



Останнім часом для зниження твердості води широко використовують йоннообмінний метод, який відноситься до фізико-хімічних методів очищення води.

9.7 Застосування

Сфери застосування елементів II А групи та їхніх сполук наведені у таблиці 9.1.

Берилій як легкий, твердий і корозійностійкий метал широко використовується в космічній техніці. В атомній промисловості берилій застосовують у відбивачах і сповільнювачах нейтронів. У великих масштабах використовують різні берилієві сплави, наприклад, сплав міді з 2 % (мас.) берилію – берилієва бронза. Вона не поступається за твердістю сталі і має дуже високу хімічну та механічну стійкість, з неї виготовляють лопатки дробарок і млинів, інструменти, які в процесі роботи не іскрять. Її використовують в літако- і автомобілебудуванні, електротехніці, електронній промисловості та ін. Берилій застосовується у виробництві рентгенівських трубок, неонових світильних трубок та люмінофорів. Сплави берилію використовуються у зварюванні та паянні. Оксид берилію застосовується як вогнетрив, в якості каталізатора в органічному синтезі, у виробництві спеціального скла. Застосування берилію обмежене через високу вартість, шкідливу дію на живі організми та отруйність цього металу. Існує сувора заборона на застосування берилієвих сплавів для технологічного обладнання харчових підприємств, навіть за відсутності їх контакту з харчовим продуктом.

Магній використовується як протектор для захисту корпусів плаваючих засобів від корозії; суміш порошку магнію з окиснювачами використовується в піротехніці.

Додавання незначної кількості *стронцію* до чавунів та титанових сплавів дозволяє значно покращити їхні механічні властивості. Стронцій оксид ефективно поглинає рентгенівські промені; зі скла на його основі раніше виготовляли кінескопи телевізорів з електропроменевою трубкою. *Сполуки стронцію застосовуються у піротехніці; в якості магнітних матеріалів (ферити).* Стронцій чистотою 99,99 – 99,999% використовується для відновлення урану. Сполуки стронцію застосовуються в електротехніці.

Барій використовується як газопоглинач у вакуумних трубках; разом зі свинцем – у типографських сплавах. Сульфат барію застосовують в якості білого пігменту, а також наповнювача у виробництві спеціальних сортів паперу; хлорид – у текстильній та керамічній промисловості, у сільському господарстві в якості пестициду; карбонат – для виробництва оптичного скла та емалей; нітрат – у піротехніці. Сполуки барію також знайшли застосування в електроніці та електротехніці.

Таблиця 9.1 – Застосування елементів II А групи та їхніх сполук*

Сфера застосування	Магній	Кальцій	Стронцій
1	3	4	5

Металургія, обробка Металів	у значній кількості використовують як відновник для одержання інших металів (титану, урану, рідкоземельних елементів); як розкислювач. Основна кількість металічного магнію використовується для отримання сплавів, які крім магнію містять алюміній манган, цинк, цирконій. Це найлегші конструкційні сплави ($\rho=2\text{г/см}^3$), які застосовуються в літакобудуванні	Са застосовується в якості відновника в металургії, розкислювач при виробництві сталі; для легування свинцю, виробництва бабітів; CaO та Ca(OH) ₂ , CaH ₂ , CaF ₂ широко використовуються в металургійних процесах	для легування міді та її сплавів; додавання Sr до чавунів та титанових сплавів дозволяє значно покращити їхні механічні властивості; для видалення сірки з чавуну, міді, сталей; в акумуляторних свинцевих сплавах
Хімічна промисловість	в органічних синтезах (реактив Грин'яра та ін.); магнію сульфат – у виробництві синтетичних миючих засобів	флюорит CaF ₂ – сировина для добування плавневої кислоти та фтору; карбід – виробництво ацетилену, відновлення металів	
Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна)	магній сульфат – у целюлозно-паперовій промисловості (як наповнювач, незамінний компонент, що зберігає та покращує фізико-механічні властивості паперу при застосуванні відбілювачів, для отримання вогнестійких виробів з паперу); у текстильній промисловості, як наповнювач матеріалів, обтяжнювач шовку та бавовни, протрава для фарбування тканин; компонент для відбілювання; при дубленні шкіри	гашене та негашене вапно широко використовуються у виробництві паперу, порошоків, що відбілюють та білильного вапна, у дубленні шкіри; гіпохлорит – у якості відбілювача	сульфід – засіб для видалення шерсті в шкіряній промисловості
Медицина	MgO та MgSO ₄ ·7H ₂ O має седативну, діуретичну, спазмолітичну, снотворну, проносну дію, знижує артеріальний тиск; карбонат, оксид – для нейтралізації HCl тощо; перекис – дезінфікуючий засіб; органічні похідні – у складі БАД, лікарських препаратів з широким спектром дії (хронічний стрес, захворювання серцево-судинної системи)	сполуки кальцію широко застосовуються як антигістамінний засіб (хлорид, глюконат), входять до складу препаратів для профілактики остеопорозу; гіпс – як в'язучий матеріал	радіоактивний Sr використовують в якості аплікаторів у лікуванні захворювань шкіри та очей; раку; хлорид – у стоматології та косметології
Харчова промисловість	хлорид – харчова добавка E511; цитрат – E345; основний карбонат – E504	гідроксид – харчова добавка E526, оксид – E529; хлорид – E509; карбонати – E170. Вапняне молоко – у виробництві цукру	гідроксид – для виділення цукру з патоки
<i>Продовження таблиці 9.1</i>			
1	2	3	4
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	Mg та його сполуки (бромід, перхлорат) – для виробництва дуже потужних резервних електричних батарей (наприклад, магній-перхлоратний, сірчано-магнієвий елемент тощо), сухих елементів (марганцево-магнієвий, бісмутисто-магнієвий елемент тощо)	Са та його сплави з Al та Mg – у резервних теплових електричних батареях в якості аноду; хромат – у якості катода. Такі батареї мають тривалий строк зберігання, експлуатуються за будь-яких умов (космос, високий тиск)	фторид – компонент фторидних акумуляторних батарей з дуже високою ємністю; сплав Sr з Sn та Pb – для струмовідводів акумуляторних батарей; сплав Sr–Cd – для анодів гальванічних елементів; радіоактивний ⁹⁰ Sr – у виробництві радіо-ізотопних джерел струму; уранат – в ядерноводневій енергетиці

Сільське господарство	магній сульфат – компонент добрив; хлорат – дефоліант та інсектицид	вапняне молоко – для приготування суміші для боротьби з хворобами рослин; оксид, сульфат – у складі добрив; хлорат – дефоліант	
Будівництво, силікатна промисловість	магній сульфат – у будівельній промисловості (наприклад, магнезійний цемент)	гіпс, гашене та негашене вапно широко використовуються в будівництві (цемент), у виробництві скла; CaO, CaF ₂ – виробництво вогнестійкої кераміки, крім того, в оптиці та як лазерний матеріал.	оксид – компонент над-провідникової кераміки; карбонат – виробництво стійкої глазури, скла стійкого до дії рентгенівських променів

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

9.7 Біологічна роль та токсикологія

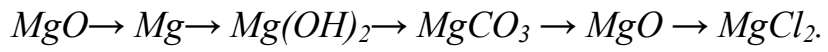
Магній та кальцій входять до числа біогенних елементів. Кальцій формує скелет людини та зубну тканину. Йони кальцію беруть участь у передачі нервових імпульсів, скороченні м'язів. Тривала відсутність кальцію в раціоні може викликати сонливість, судоми, біль у суглобах, дефекти росту. Більш глибокий дефіцит призводить до постійних м'язових судом та остеопорозу. Надлишкові дози кальцію та вітаміну Д можуть викликати гіперкальцемію, інтенсивну кальцифікацію кісток та тканин, порушення функціонування м'язових та нервових тканин, підвищують згортання крові.

Сполуки магнію містяться в зубній емалі, кістках, м'язах, печінці. Йони магнію входять до складу ферментів. Магній необхідний зеленим рослинам, тому що входить до складу хлорофілу.

Сполуки берилію, стронцію, барію та радію є високотоксичними. Найтоксичнішими є сполуки берилію (мають загальнотоксичну, канцерогенну, сенсibilізуючу, ембріотоксичну дію, розчинні сполуки мають також подразнюючу дію). Стронцій, схожий за властивостями на кальцій, заміщує його у кістках. Радіоактивний ізотоп стронцію, що утворюється під час ядерних вибухів, призводить до ураження кісткового мозку, викликає розвиток раку кісток. Розчинні сполуки барію при гострому отруєнні призводять до ураження міокарду, нервової системи, судин, печінки, при хронічному – кісткової тканини та кісткового мозку, статевих залоз, печінки. Радій небезпечний як α -випромінювач.

Контрольні питання

1. Подібність яких властивостей дозволяє говорити про діагональну схожість літію та магнію?
2. Чому властивості Берилію та Магнію відрізняються від властивостей Кальцію, Барію, Стронцію?
3. Поясніть, чому метали II A підгрупи мають більш високі температури плавлення та кипіння, ніж метали I A підгрупи. Як це відрізняються їх фізичні властивості?
4. Опишіть хімічні властивості елементів підгрупи I A та II A. Вкажіть схожість та відмінність між елементами цих груп.
5. Охарактеризуйте здатність елементів II A підгрупи до взаємодії з водою.
6. Як змінюються основні властивості оксидів та гідроксидів елементів другої групи зі збільшенням порядкового номера елемента? Напишіть рівняння реакцій, що характеризують амфотерні властивості берилій оксиду та гідроксиду.
7. Напишіть рівняння реакцій між:
 - а) магнієм та концентрованою сульфатною кислотою;
 - б) кальцієм та водою;
 - в) магнієм та розбавленою хлоридною кислотою;
 - г) берилію гідроксидом та розчином калію гідроксиду.
8. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca$;



9. Напишіть чотири неоднотипні рівняння реакцій, в процесі яких відбувається утворення:

а) кальцій гідроксиду;

б) магній сульфату.

Вкажіть їх промислове значення

10. Як хімічним шляхом можна зменшити твердість води?

10 Основні закономірності хімії перехідних елементів

План

10.1 Особливості будови та властивостей d -елементів.

10.2 Загальна характеристика сполук d -елементів.

10.1 Особливості будови та властивостей d -елементів

Перехідними називають елементи в атомах чи йонах яких d - та f -рівні частково заповнені електронами. Цей термін говорить про те, що в атомах таких елементів спостерігається перехід від частково заповненого передзовнішнього шару до стійкого рівня, який містить 18 (d -елементи) чи 32 (f -елементи) електрона. Заповнення електронами d -підрівня починається в елементів III Б групи (Скандію, Ітрію, Лантану) та формально завершується у елементів I Б групи – Купруму, Аргентуму, Ауруму (і хоча, наприклад, Аргентум має електронну конфігурацію $4d^{10}5s^1$, тобто його d -підрівень завершений, у певних умовах він здатний віддавати d -електрони, з переходом у ступінь окиснення +2, таким чином Аргентум також є перехідним елементом). Елементи II Б групи (Цинк, Кадмій, Ртуть) не утворюють стійких сполук зі ступенем окиснення більше 2, тобто не віддають електрони з d -підрівня, однак наявність низької за енергією заповненої d -орбіталі робить їх подібними до перехідних елементів, тому вони будуть розглянуті у цьому розділі.

Всі перехідні елементи мають відносно низькі енергії йонізації, що властиве металам. За характером орбіталей, що заповнюються, перехідні метали поділяють на d -елементи та f -елементи (лантанойди $4f$ та актиноїди $5f$).

Частково заповнені d -орбіталі беруть активну участь в утворенні хімічних зв'язків. Такі зв'язки мають переважно ковалентний характер. Ступінь ковалентності різко збільшується зі збільшенням ступеня окиснення.

Лантанойди суттєво відрізняються від елементів d -блоку. $4f$ -орбіталі сильно екрановані і практично не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку. Тому багато сполук лантанойдів мають йонні зв'язки, а самі лантанойди схильні до набуття мати ступеню окиснення +3. Виняток становить Церій, який подібний до металів d -блоку. Аналогічна ситуація спостерігається і для актиноїдів, до Америцію. Актиноїди кінця ряду подібні до лантанойдів.

Електронна конфігурація. Практично всі перехідні d -елементи мають таку електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня в основному стані $(n-1)d^y n^x$, де $x=1...2$; $y=1-10$, тобто мають один чи два s -електрони. Внаслідок більшої енергії зовнішнього s -підрівня, у порівнянні з d -підрівнем, йонізація атомів починається з віддачі s -електронів, а лише потім електронів з d -підрівня.

Атомні радіуси. У групі зверху вниз радіус атомів помітно збільшується при переході від $3d$ - до $4d$ - елементів, а при переході від $4d$ - до $5d$ -елементів ця зміна є незначною. Невелике зменшення радіусів у d -ряду відбувається внаслідок d -стискування, яке викликане поступовим збільшенням заряду ядер та зростанням кулонівського притягання електронів до ядра. Такий же ефект характерний і для лантанойдів (лантанойдне стиснення).

Енергія йонізації. У порівнянні з s - та p -елементами у перехідних металів не спостерігається суттєвої зміни енергії йонізації (I). Різке збільшення I характерне для частинок з конфігурацією d^5 чи d^{10} (наприклад, Cr^+ , Cu^+ , Zn^0), що мають підвищену стабільність. З цих же причин частинки, що мають один чи шість d -електронів, характеризуються зниженими значеннями I.

Електронегативність. Якщо для елементів головних підгруп спостерігається значне зростання електронегативності, то для перехідних елементів характерна незначна її зміна. У групі зверху вниз, особливо при переході від $3d$ - до $4d$ -елементів, електронегативність дещо знижується.

Координаційні числа (КЧ). Для елементів $3d$ -ряду найбільш характерне координаційне число 6 (для більшості сполук з $KЧ=6$ характерна октаедрична геометрія), хоча відомі численні

комплекси з низькими КЧ – 2, 3, 4 (вони в свою чергу мають форму тетраедра чи плоского квадрата), 5 (мають форму тригональної біпіраміди). Іноді зустрічаються сполуки з більшими КЧ, наприклад 8. Для $4d$ - та $5d$ -елементів характерні високі КЧ – від 7 до 12.

Характер хімічного зв'язку в сполуках. У більшості випадків при взаємодії метал – ліганд атом металу завдяки наявності вакантних d -орбіталей є акцептором, а ліганд – донором. Активна участь d -орбіталей в утворенні хімічного зв'язку надає йому частково ковалентного характеру. Ступінь ковалентності збільшується зі зростанням ступені окиснення та зменшенням координаційного числа. У сполуках $4d$ - та $5d$ -елементів зв'язок метал – ліганд є міцнішим, а ковалентність вища. З цієї ж причини виявляються стійкими кластери (сполуки з зв'язком метал – метал).

Ступені окиснення. Великий вибір валентних орбіталей та валентних електронів призводить до великої різноманітності ступенів окиснення d -елементів – від низьких, переважно у нейтральних та катіонних формах (наприклад, Mn^{2+} , $Mo(CO)_6$) до високих, переважно в аніонних формах (MnO_4^{2-} , ReO_4^-). В міру заповнення d -рівня електронами його стійкість збільшується, тому метали $3d$ -ряду, починаючи з Ni, легко віддають лише s -електрони, тобто виявляють ступінь окиснення +2. Найвищий ступінь окиснення +8 відомий для платинових металів – рутенію та осмію. На відміну від p -елементів, стійкість сполук з вищими ступенями окиснення зростає, що пов'язано зі зростанням розміру d -орбіталей. Сполуки $3d$ -металів у нижчих ступенях окиснення є переважно йонними, а у високих – ковалентні. В групах зверху вниз окиснювальні властивості сполук із вищим ступенем окиснення зменшуються.

Магнітні властивості. Метали відрізняються відношенням до електромагнітного поля. За цією властивістю вони поділяються на:

- ✍ феромагнітні метали – здатні намагнічуватися під дією слабких магнітних полів (наприклад, залізо, кобальт, нікель, гадоліній);
- ✍ парамагнітні метали – мають слабку здатність до намагнічування (хром, титан та більша частина лантаноїдів);
- ✍ діамагнітні метали – не притягуються магнітом і навіть трохи відштовхуються від нього (наприклад, мідь).

10.2 Загальна характеристика сполук d -елементів

Сплави. Тверді розчини та інтерметаліди. Сплави – це тверді розчини на основі металів, що містять два чи більше компоненти, метали чи неметали (карбон, кремній). Атоми металів здатні реагувати між собою з утворенням хімічних сполук – *інтерметалідів*.

Оксигенвмісні сполуки. Нестехіометрія. Нижчі оксиди багатьох перехідних елементів за властивостями (електропровідність, металічний блиск) нагадують метали, що пояснюється перекриттям частково заповнених d -орбіталей. Широко відомий приклад магнітного залізняка Fe_3O_4 , великі запаси якого біля Курська створюють магнітне поле, що порушує навігаційну систему літаків. Для перехідних металів відома лише невелика кількість триоксидів.

До важливих структурних типів оксигенвмісних сполук перехідних елементів відносяться перовскіт (ABX_3 , де $X = O, F, S$, наприклад, природний мінерал $CaTiO_3$) і шпінель (складні оксиди AB_2O_4 , наприклад, $MgAl_2O_4$).

Хімія водних розчинів. У водних розчинах йони перехідних металів присутні у вигляді складної суміші катіонних форм, до складу яких часто входять і поліоксогідроксокатіони, які властиві алюмінію, плюмбуму та бісмуту. Кінцевим продуктом гідролізу йонів перехідних металів є гідроксид чи оксогідроксид. Практично всі гідроксиди d -елементів є амфотерними, тобто розчиняються у надлишку лугів з утворенням гідроксокомплексів.

Комплексні сполуки перехідних металів. Дуже важливе місце в хімії перехідних металів займають комплексні сполуки, тобто сполуки, в яких атом металу (комплексоутворювач) координований одним чи декількома лігандами – молекулами, йонами, здатними до

самостійного існування (вода, аміак, галогенід-групи, гідроксильні групи тощо), які є донорами неподілених електронних пар.

11 d-ЕЛЕМЕНТИ І Б ГРУПИ

План

- 11.1 Загальна характеристика.
- 11.2 Знаходження у природі.
- 11.3 Фізичні властивості.
- 11.4 Способи добування.
- 11.5 Хімічні властивості.
- 11.6 Сполуки елементів І Б групи.
- 11.7 Застосування.
- 11.8 Біологічна роль та токсикологія.

11.1 Загальна характеристика

До елементів І Б групи Періодичної системи) належать Купрум $_{29}\text{Cu}$ (латинська назва *cuprum* походить від назви острова Кіпр, у родовищах якого добували мідну руду), Аргентум $_{47}\text{Ag}$ (від грец. – білий, блискучий), Аурум $_{79}\text{Au}$ (лат. – жовтий).

Як непарні елементи Купрум та Аргентум мають невелику кількість стабільних ізотопів – два, Аурум – один, що дозволило з високою точністю визначити відносну атомну масу елемента – $A_r(\text{Au})=195,96654$. Серед ізотопів Купруму переважає ^{63}Cu (69,09%), тоді як ізотопи Аргентуму зустрічаються приблизно в рівних кількостях ($51,35\%$ ^{107}Ag та $48,65\%$ ^{109}Ag).

В основному стані атоми елементів цієї підгрупи мають електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня $(n-1)d^{10}ns^1$. Металічний радіус зростає при переході від Купруму до Аргентуму, а потім залишається незмінним, що пояснюється лантаноїдним стисненням. Внаслідок зростання радіуса перша енергія іонізації у ряду $\text{Cu}-\text{Ag}$ зменшується, але при переході від Ag до Au збільшується у зв'язку з ростом заряду атома при незмінності радіуса, а також внаслідок релятивістського ефекту, що зумовлює підвищену міцність зв'язку $6s$ -електронів із ядром. Друга енергія іонізації виявляється максимальною в аргентуму, що пояснює його стійкість у ступені окиснення +1. Для елементів І Б групи максимальний ступінь окиснення перевищує номер групи. У водних розчинах для Купруму характерний ступінь окиснення +2, для Аргентуму +1, для Ауруму +3. Це узгоджується із послідовною зміною енергій іонізації в групі.

Серед елементів І Б групи найбільшу електронегативність за Полінгом має Аурум (2,54). Велика спорідненість атома до електрону, внаслідок стабільності $6s^2$ -електронної конфігурації, пояснює утворення йонних сполук, що містять метал у негативному ступені окиснення, наприклад, CsAu , K_3OAu_3 тощо, а також існування сольватованого Аурид-йону Au^- , який утворюється при розчиненні золота у розчинах лугів і у рідкому аміаку.

Стабілізація d -підрівня в міру заповнення його електронами зумовлює стійкість сполук у ступені окиснення +1, а також низьку реакційну здатність простих речовин. На відміну від інших перехідних металів, для них характерні невисокі координаційні числа від 1 до 6 та менша різноманітність ступенів окиснення. У ступені окиснення +1 елементи І Б підгрупи зберігають заповнений d -підрівень, тобто за багатьма властивостями нагадують постперехідні елементи. Наприклад, для них характерні низькі К.Ч. 2 та 3.

11.2 Знаходження у природі

У природі Cu ($6,2 \cdot 10^{-2}$ мас.%), Ag ($8 \cdot 10^{-4}$ мас.%) та Au ($4 \cdot 10^{-5}$ мас.%) зустрічаються як у вільному стані, так і у вигляді сполук. Значна частина аргентуму та купруму зосереджена у земній корі у вигляді сульфідів (CuFeS_2 – халькопірит; Cu_2S – мідний блиск, халькозин; Ag_2S – аргеніт). Купрум також входить до складу кисневих сполук – оксидів (Cu_2O – куприт) та карбонатів ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – малахіт). Золото зустрічається головним чином у вільному вигляді (95%), хоча відомі й природні мінерали, наприклад, калаверит AuTe_2 , аурустибіт AuSb_2 . Головним постачальником золота на світовий ринок у наш час є Південна Африка. Значна

кількість золота міститься у морській воді у формі $[\text{AuCl}_2]^-$, звідки його можна добувати за допомогою спеціальних бактерій чи полімерів з тіоловими групами. Однак у наш час це не рентабельно. Цікаво, що в організмі жінки міститься $2,6 \cdot 10^{-2}$ мас.% Ауруму, що в середньому в шість разів більше, ніж у чоловіків ($4,2 \cdot 10^{-3}$ мас.%). Срібні самородки у природі зустрічаються значно рідше, ніж мідні та золоті, тому срібло раніше коштувало дорожче золота (вартість срібла знизилася тільки тоді, коли був засвоєний процес його добування із сульфідних руд).

11.3 Фізичні властивості

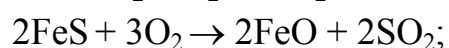
Всі метали I Б підгрупи мають гранецентровану кубічну гратку, завдяки чому здатні утворювати між собою тверді розчини заміщення. Чисті мідь, золото та срібло характеризуються високою м'якістю, ковкістю, пластичністю, легко витягуються у дріт. Мають високу тепло- та електропровідність, але наявність домішок негативно впливає на ці властивості. Різне забарвлення (рожево-червоне у міді, сріблясто-біле у срібла та золотисто-жовте у золота) обумовлене різною енергією переходу електронів із заповненої d -зони у зону провідності.

Розплавлені золото та срібло здатні розчиняти значну кількість кисню, який під час застигання металів часто викликає їхнє розбризкування.

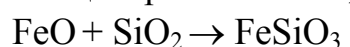
Мідь, золото та срібло утворюють колоїдні розчини (нестійкий колоїдний розчин міді та стійкі колоїди срібла та золота, які можуть зберігатися роками).

11.4 Способи добування

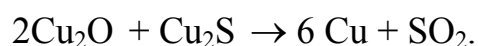
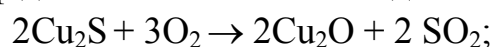
Мідь одержують в основному з халькопіритної сировини, що містить 0,2–2 % купруму:



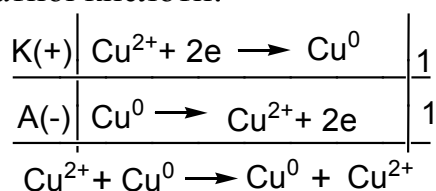
потім концентрат плавлять, у розплав додають кремнезем для зв'язування заліза:



Феруму сульфід окиснюють до оксиду і також видаляють за допомогою кремнезему, купруму сульфід частково окиснюють до оксиду, а потім відновлюють до металеві міді:

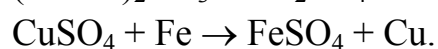
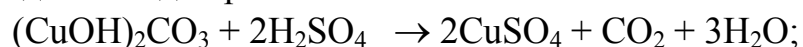


Чорнову мідь, яку одержують таким способом, очищають методом електролізу. Анодом є пластина із чорнової міді, катод – тонкі листи чистої міді, електроліт – розчин CuSO_4 з добавкою сульфатної кислоти:



На катоді виділяється чиста мідь (99,95–99,99% Cu), домішки випадають у вигляді шлаку на дні електролізера.

Із бідних руд одержують деяку кількість міді гідрометалургійними методами, шляхом переведення міді в розчин:



Срібло отримують як побічний продукт переробки мідних та свинцево-цинкових сульфідних руд, але основне джерело – це шлами електролітичного рафінування міді. У цьому випадку для відділення срібла від інших металів анодні шлами спочатку обробляють гарячою розбавленою сульфатною кислотою, потім нагрівають із кальцію оксидом чи кремнеземом. З нітратних розчинів срібло чистотою 99,9% виділяють електролізом. Руди, що містять значну кількість срібла, обробляють розчином ціаніду при пропусканні стисненого повітря, а потім виділяють срібло з ціанідного комплексу цинковим пилом. Іншим методом добування срібла є

хлоруючий відпал.

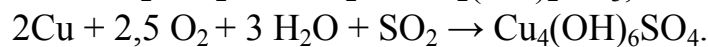
Самородне *золото* відокремлюють від великих шматків порожньої породи шляхом промивання водою, тому що його густина набагато більша, ніж густина кварцевого піску. Чистий метал отримують ціанідним шляхом (як і Ag) чи амальгуванням – для цього подрібнену породу пропускають над мідними пластинами, обробленими ртуттю. Золото розчиняється у ртуті, яку потім видаляють дистиляцією. Отримане тим чи іншим шляхом золото відділяють від домішок (проводять афінаж) електролітично, що забезпечує чистоту 99,99%.

11.5 Хімічні властивості

Відношення до простих речовин.

Хімічна активність металів в групі зверху вниз послаблюється настільки, що золото набагато інертніше, ніж платинові метали. Реакція з киснем можлива тільки для Купруму: з киснем він утворює два оксиди: Cu_2O – червоного кольору, основного характеру і CuO – чорного кольору, амфотерного характеру.

За тривалого зберігання на повітрі мідні вироби покриваються зеленим нальотом, що складається із суміші карбонатів та сульфатів:

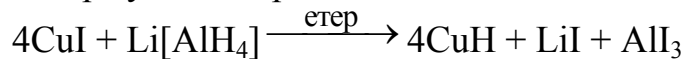


Срібло та золото не вступають у реакцію із киснем навіть за високих температур.

Найлегше *мідь* сполучається з галогенами, особливо з фтором. Галогенування призводить до утворення двовалентних сполук міді (за винятком йодидів), *золото* при цьому утворює трьохвалентні сполуки, а *срібло* – одновалентні. Із золотом найбільш енергійно реагує бром – реакція відбувається навіть за кімнатної температури.

Всі три метали реагують із *фосфором* з утворенням фосфідів різного складу, під час нагрівання *мідь* та *срібло* реагують із *сіркою*, а *золото* із *сіркою* не взаємодіє (хоча взаємодіє із телуром з утворенням AuTe_2).

Cu, Ag, Au безпосередньо не взаємодіють з *воднем, азотом, вуглецем*. Наприклад, купруму гідрид одержують непрямим шляхом:



CuH – порошок червоно-бурого кольору, який легко окиснюється на повітрі.

З металами *Cu, Ag, Au* утворюють інтерметаліди, наприклад, CuZn , Cu_5Sn тощо.

Відношення до кислот.

Мідь, срібло та золото в електрохімічному ряду напруг металів знаходяться зправа від водню, та не витісняють водень з розчинів розбавлених кислот-неокисників. Виняток становлять реакції комплексоутворення, наприклад:

$2\text{Cu} + 4\text{HCl}_{(\text{к})} \rightarrow 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2$, оскільки в результаті таких реакцій потенціал мідного електроду зміщується у бік негативних значень.

Мідь розчиняється в розбавленій і концентрованій HNO_3 за нормальної температури:



в концентрованій H_2SO_4 – при нагріванні до 270°C :

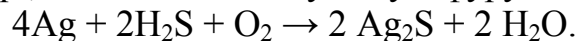


При температурі нижчій, ніж 270°C , утворюється значна кількість Cu_2S .

Срібло взаємодіє із кислотами-окисниками аналогічно міді, але з утворенням солей срібла (I). Утворення малорозчинного сульфату перешкоджає розчиненню срібла навіть у гарячій концентрованій сульфатній кислоті. Кращим способом переведення срібла у розчин є реакція з концентрованою нітратною кислотою:



Утворення малорозчинного сульфідів пояснює й потемніння виробів із срібла у вологому повітрі, що містить сполуки сульфуру:



Золото стійке до дії нітратної та сульфатної кислот, але взаємодіє з «княжою водою», селеновою кислотою, сумішшю хлоридної кислоти та натрій гіпохлориту.



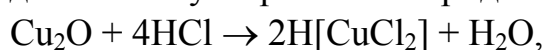
Відношення до води та лугів:

Метали не реагують з водою та розчинами лугів за звичайних умов. Навіть найбільш реакційноздатний метал I Б підгрупи – мідь, не вступає у реакцію з водяною парою до 1000°C. Мідь може окиснюватись парами води за присутності кисню повітря.

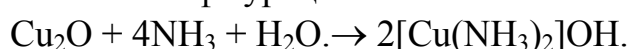
11.6 Сполуки елементів I Б групи

Ступінь окиснення +1

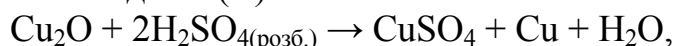
Термічна стійкість оксидів знижується в групі зверху вниз так, оксиди Аргентум(I) та Аурум(I) розкладаються вже за незначного нагрівання. Для цих сполук характерні основні властивості – вони взаємодіють із хлоридною кислотою з утворенням хлоридів, а з надлишком хлорид-йонів – з утворенням хлоридних комплексів:



також переходять у розчин під дією інших лігандів, які утворюють міцні комплекси з катіонами, що мають d^{10} -конфігурацію:



Ступінь окиснення +1 найбільш стійкий тільки для Аргентуму, тому розчинення Ag_2O не призводить до окисно-відновних перетворень. Cu_2O за цих умов диспропорціонує чи окислюється до Cu(II):



Au_2O перетворюється в ацидокомплекси золота (III). Аргентум(I) та аурум(I) оксиди – більш сильні окисники, ніж купрум (I) оксид.

Спроби осадження купрум(I) гідроксиду призводять до утворення дрібнодисперсної форми оксиду Cu_2O . Серед сполук Купруму(I) найбільш стійкими є йодидні, ціанідні, тіоціонатні комплекси.

Для *Аргентуму* сполуки зі ступенем окиснення +1 є найбільш стійкими у водних розчинах, тому відома велика кількість сполук із різними аніонами. Більшість з них є малорозчинними у воді, за винятком нітрату, ацетату, хлорату, перхлорату та фториду. Всі солі аргентуму чутливі до світла, під дією якого вони чорніють, відновлюючись до Ag. Сполуки Ag^+ є сильними окисниками.

Аргентум(I) гідроксид відомий лише у сильно розбавлених водних розчинах, він є доволі сильною основою. Слабкі амфотерні властивості проявляються лише за часткового розчинення Ag_2O у концентрованих лугах з утворенням нестійких $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$.

Хімія *Ауруму(I)* представлена також бінарними галогенідами та переважно аніонними комплексами. На відміну від Купруму та Аргентуму, Аурум(I) не утворює солей з оксокислотами.

Ступінь окиснення +2

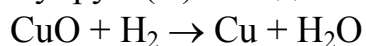
Сполуки Ауруму та Аргентуму зі ступенем окиснення +2 є нечисельними, легко диспропорціонують. З оксидів EO найбільш стійким є чорна кристалічна речовина CuO .

CuO одержують термічним розкладанням основного карбонату, нітрату чи гідроксиду, наприклад:



CuO має переважно основний характер, легко розчиняється у кислотах, а слабкі амфотерні властивості проявляються лише при плавленні з лугами з утворення купратів Me_2CuO_2 .

Купрум (II) оксид легко відновлюється воднем:

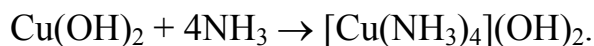
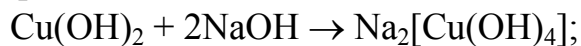


У водних розчинах аміаку CuO розчиняється з утворення темно-синього аміакату:



Чорний осад AgO насправді містить атоми срібла у двох ступенях окиснення +1 та +3. Ця сполука є сильним окисником, завдяки наявності Ag³⁺.

Cu(OH)₂ – основа, зі слабо вираженими амфотерними властивостями. Вона розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням яскраво-синіх тетрагідроксокупратів та в аміаку – з утворенням сильної комплексної основи, гідроксиду тетраамінкупруму (II):

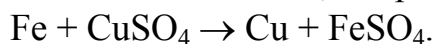


В результаті нагрівання Cu(OH)₂ розкладається з утворенням CuO.

Солі Купруму(II) у водних розчинах є гідролізованими. При дії на розчини солей Cu²⁺ карбонатів лужних металів утворюється малахіт – дикупрум дигідроксид карбонат (осад зеленкувато-блакитного кольору):



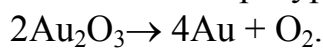
Окиснювальні властивості йонів Cu(II) можуть бути виявлені шляхом внесення в розчин солі сильного відновника, наприклад, більш активного металу:



Ступінь окиснення +3

Стійкі сполуки зі ступенем окиснення +3 характерні для Ауруму. Сполуки Cu(III) та Ag(III) є небагато чисельними, з сильними окислювальними властивостями. Хімія Cu(III) та Ag(III) представлена сполуками з найбільш електронегативними елементами – киснем та фтором, які здатні протистояти їхній високій окиснювальній здатності. Відомі купрати лужних металів складу ECuO₂.

Серед оксидів зі ступенем окиснення елемента +3 найбільш стійкими є коричневий оксид Au₂O₃. Його отримують обережним зневодненням Ауруму(III) гідроксиду за 100°C, оскільки за більш високої температури речовина розкладається:



Стійкість вищих оксидів, таким чином, зростає у ряду Cu–Ag–Au, що пов'язано з посиленням перекриття *p*-орбіталей кисню та *d*-орбіталей металу.

Кислота H[AuCl₄] в результаті нагрівання розкладається з утворенням червоно-бурих парів Au₂Cl₆. Відомі також і солі цієї кислоти – жовті тетрахлороаурати, наприклад, Na[AuCl₄] · 2H₂O – «золота сіль».

Сполуки золота(III) є сильними окисниками, хоча інертність багатьох комплексів пояснює їхню кінетичну стійкість.

11.7 Застосування

Приблизно 40-50% міді йде на виготовлення дроту. Із сплавів міді велике значення мають латуні, бронзи, а також мідно-нікелеві сплави. Сплав міді (від 60 до 90%) і цинку (40-10%) – латунь, стійкий до окиснення, застосовується в машинобудуванні, для виготовлення побутових виробів. Давня справжня бронза – це сплав міді та 8-10% олова. Зараз олов'яна бронза поступово витісняється іншими бронзами, які мають кращі конструктивні властивості. Алюмінієві бронзи містять 5-11% алюмінію. Наприклад, з алюмінієвої бронзи роблять розмінну монету, виготовляють авіаційні двигуни. Свинцева бронза містить 25-28% свинцю, застосовується для виготовлення підшипників. Кремнієва бронза містить 4-5% кремнію. Застосовується як дешевий замітник олов'яної бронзи. Мідно-нікелевий сплав – мельхіор, містить 29-33% нікелю, стійкий до дії морської води, перегрітого пару та інших агресивних середовищ. Застосовують для виготовлення побутових речей: виделок, ложок, ножів. Мельхіор із вмістом нікелю 18-20% йде на виготовлення монет „срібло”. З нейзільберу – сплаву міді, нікелю (13,5-16,5%) та цинку (18-22%) виготовляють медичні інструменти, побутовий посуд, художні вироби. Мідь також застосовують для нанесення мідних покриттів. Висока теплопровідність міді використовується в

різних тепловідвідних пристроях, теплообмінниках, до яких відносяться радіатори охолодження, кондиціонування тощо. Оксидні керамічні Cu-вмісні матеріали мають властивості високотемпературних надпровідників. Сполуки купруму також застосовують в якості пестицидів у сільському господарстві.

Срібло використовують для виготовлення дзеркал, ювелірних виробів, у виробництві фотоплівки та фотопаперу; у складі припоїв. Срібло зареєстроване в якості харчової добавки E174, золото – E175.

Головні сфери використання золота: Au – основа грошової системи, величезні його кількості зберігаються в банках для забезпечення грошей, що знаходяться в обігу. В ювелірній промисловості часто використовують золото у сплавах з іншими металами (у тому числі із міддю), що дозволяє покращити механічні властивості виробів. Тонкий (20 нм) шар золота на внутрішній поверхні скла суттєво зменшує небажані теплові втрати взимку, а влітку запобігає нагріванню.

Інші сфери застосування елементів I Б групи наведені в таблиці 11.1.

11.8 Біологічна роль та токсикологія

Купрум – необхідний мікроелемент для людини. Входить до складу життєвонеобхідних ферментів. Надмірна кількість міді може потрапити у продукти із отрутохімікатів, стічних розчинів гальванічних виробництв або мідного посуду. Вживання великої кількості міді з продуктами викликає у людей і тварин токсичні прояви, які є оборотними. Токсична дія міді пояснюється дією на SH-групи білків. Зараз існує думка, що мідь не має шкідливої дії на шлунково-кишковий тракт. У складі харчових продуктів йони міді можуть виступати як катализатори окислення харчових жирів і продуктів, особливо тих, де є ненасичені жири (олія, маргарин, сметана, вершки), такі продукти прогрівають, змінюють свій склад. В мідному посуді можна готувати зелені овочі, так вони зберігають свій яскраво-зелений колір, а вишня при контакті з міддю втрачає свій колір, тому готувати варення у мідному посуді не можна. При хронічній інтоксикації можливі розлади нервової системи, порушення функцій нирок, печінки, дерматити.

Біологічна роль *аргентуму* вивчена недостатньо. За тривалого потрапляння до організму надлишку срібла розвивається аргірія, яка проявляється у сірому забарвленні слизових оболонок та шкіри, розлади нервової системи.

Таблиця 11.1 – Застосування елементів I Б групи та їхніх сполук

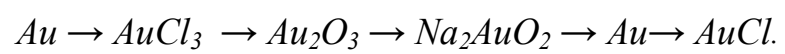
Сфера застосування	Купрум	Аргентум	Аурум
1	3	4	5
Електротехніка та електроніка	<i>близько 40% Cu – на виготовлення силових кабелів, проводів та ін. провідників</i>	для виготовлення електричних контактів, конденсаторів	для виготовлення корозійностійких контактів
Хімічна промисловість	Cu – катализатор полімеризації ацетилену; CuO – в аналізі органічних речовин тощо	у складі сплавів – для виготовлення стійкого хімічного посуду та апаратури; в якості катализатора в орг. синтезі тощо	нанокластери, стабілізовані полімерами – перспективні катализатори
Легка промисловість	сполуки – в якості пігментів; у виготовленні штучного волокна	нова сфера використання – текстильна промисловість, виробництво одягу із полістиролу з мікроскопічними вставками із срібла	додають у філь'єри для виготовлення штучних волокон

Медицина	сульфат – як антисептик (у мазях для очей); при опіках шкіри фосфором тощо; нітрат – у мазях для очей; Си – в якості бактерицидних поверхонь у лікувальних закладах	для лікування застуди (наприклад, протаргол); нітрат – для видалення бородавок	у стоматології; орг. сполуки золота – при лікуванні аутоімунних захворювань, наприклад, ревматоїдного артрити; радіоактивне Au – у лікуванні ракових захворювань
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	мідно-окисні гальванічні елементи; мідні трубопроводи – в енергетиці для транспортування газу та рідин	Ag-Zn, Ag-Cd– акумулятори	
Будівництво, силікатна промисловість	оксиди – у виробництві скла та емалі; мідь широко застосовується в будівництві	у виготовленні спеціального скла, що використовують для дозиметрії випромінювань; для виготовлення кольорового фарфору	для спец. скла; колоїди золота надають червоного забарвлення склу (так зване рубінове скло); для забарвлення фарфору

Деякі сполуки *ауруму* є токсичними, накопичуються в нирках, печінці, селезінці та гіпоталамусі, що може призвести до різних захворювань, дерматитів, стоматитів, тромбоцитопенії.

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте будову атомів *d*-елементів I Б підгрупи. Яку електронну конфігурацію мають вони в основному стані? Які орбіталі в атомах купруму, аргентуму та ауруму є валентними?
2. Розгляньте зміни атомних радіусів, енергій іонізації, спорідненості до електрону та електронегативності в ряду *Cu – Au*.
3. Які ступені окиснення характерні для елементів цієї підгрупи? Які з них найбільш характерні для купруму, аргентуму та ауруму?
4. Охарактеризуйте відновлювальні властивості простих речовин. Як вони змінюються у ряду *Cu – Au*?
5. Які властивості ауруму дозволяють віднести його до благородних металів? Розгляньте відношення металів I Б групи до кисню, галогенів, сірки.
6. Охарактеризуйте відношення міді, срібла та золота до розбавлених та концентрованих розчинів кислот, лугів та солей.
7. Чим пояснюється утворення зеленого нальоту на мідних виробах та почорніння срібних предметів за тривалого перебування на повітрі? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
8. Як у промисловості одержують мідь? Яка її біологічна роль в організмі людини? Де застосовуються сполуки елементів I Б групи?
9. Закінчіть рівняння реакцій:
 $Cu + H_2SO_4(к.) \rightarrow$
 $Cu + HNO_3(розб.) \rightarrow$
 $CuO + NH_3 \rightarrow$
 $AgNO_3$
 $Cu + FeCl_2 \rightarrow$
 $Ag + HNO_3(розб.) \rightarrow$
 Au_2O_3
10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $Cu(OH)_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuSO_4;$
 $Ag \rightarrow Ag_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag_2S \rightarrow Ag_2SO_4;$



12 d–ЕЛЕМЕНТИ II Б ГРУПИ

План

- 12.1 Загальна характеристика.
- 12.2 Знаходження у природі.
- 12.3 Фізичні властивості.
- 12.4 Способи добування.
- 12.5 Хімічні властивості.
- 12.6 Сполуки елементів II Б групи.
- 12.7 Використання.
- 12.8 Біологічна роль та токсикологія.

12.1 Загальна характеристика

До складу елементів II Б підгрупи входять Цинк ${}_{30}\text{Zn}$, Кадмій ${}_{48}\text{Cd}$, Меркурій ${}_{80}\text{Hg}$. В основному стані атоми елементів II Б підгрупи мають електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня $(n-1)d^{10}ns^2$, що відповідає повністю заповненому d -підрівню. Висока стійкість повністю заповненого d -шару зумовлює важкість відриву третього електрону, це призводить до того, що для всіх елементів групи найбільш стійкими є сполуки з вищим ступенем окиснення +2 з електронною конфігурацією зовнішнього енергетичного рівня $(n-1)d^{10}$. Таким чином, елементи цієї підгрупи фактично не є перехідними. Однак наявність заповненого d -підрівня має великий вплив на властивості елементів, різко посилюючи ковалентний характер зв'язку в групі зверху вниз. Особливо це характерно для Меркурію: його галогеніди – типові ковалентні сполуки, слабкі електроліти. Схожість з перехідними елементами проявляється також й у схильності елементів II Б групи до комплексоутворення.

В групах зверху вниз зростають атомні та йонні радіуси, особливо – при переході від Цинку до Кадмію. Кадмій за своїми властивостями ближчий до Цинку. Обидва метали мають високу хімічну активність, у сполуках виявляють ступінь окиснення +2. Гідраргіум завдяки наявності інертної $6s^2$ -пари, навпаки, хімічно стійкий, іон Hg^{2+} є доволі сильним окисником.

Для Цинку та Кадмію у водних розчинах характерні координаційні числа 4 та 6. Зустрічаються також сполуки з К.Ч. 2 та 3.

12.2 Знаходження у природі

Всі три елементи завдяки високій спорідненості до сірки зустрічаються у земній корі переважно у вигляді сульфідів. За розповсюдженістю Цинк ($7,6 \cdot 10^{-3}$ мас.%) близький до Купруму. Вміст Кадмію майже на три порядки нижчий, але у два рази перевищує вміст Меркурію.

Серед *цинквмісних* мінералів найбільше значення мають сфалерит ZnS , а також в'юрцит – інша поліморфна модифікація сульфїду. Часто Zn міститься в складі поліметалічних руд, є супутником свинцю та міді.

Кадмій – типовий рідкісний та розсіяний елемент. Хоча відомо шість його мінералів, ні один з них не має практичного значення. Джерелом кадмію є цинкові руди, в яких частина атомів Цинку ізоморфно заміщена на Кадмій.

Меркурій, незважаючи на те, що належить до рідкісних елементів ($8 \cdot 10^{-6}$ мас.%), утворює мінерали, які завдяки високій густині легко піддаються збагаченню. Найбільш розповсюджена кіновар HgS .

12.3 Фізичні властивості

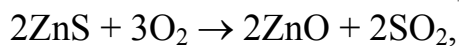
Цинк та кадмій – сріблясто-білі метали з блакитним та синім відтінком. За кімнатної температури цинк крихкий, але при нагріванні до 100°C стає пластичним, прокатується у тонкі листи та витягується у дріт. Подальше нагрівання до 200°C знову робить його крихким. Кадмій, навпаки, за кімнатної температури – ковкий та тягучий метал, ріжеться ножом. За температури 80°C робиться крихким.

Повністю заповнений *d*-шар не здатний вносити ковалентний вклад у металевий зв'язок, який забезпечується тільки зовнішніми *s*-електронами. Це призводить до невеликої енергії кристалічної ґратки та низьких температур плавлення, значення яких знижуються в групі зверху вниз.

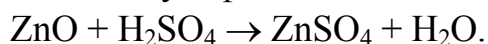
Ртуть – за звичайних умов важка рідина металічного кольору, не змочується водою. Це єдина проста сполука-метал, рідкий за кімнатної температури. Дуже низька температура плавлення пояснюється релятивістським ефектом стискання *bs*-орбіталі та її безпосередньою участю в утворенні металевого зв'язку. З цієї причини рідка ртуть має виключно високий електричний опір серед металів, що дозволило використовувати її в якості еталона даної фізичної величини. За температури -39°C ртуть кристалізується. Hg незначно розчиняється у воді (6 мг на 100г H_2O), має високий тиск насиченого пару, тобто легко випаровується. У парі ртуть присутня у вигляді одноатомного газу. Ртуть добре розчиняє деякі метали, близькі за властивостями: цинк, кадмій, галій, індій, талій. Інші метали розчиняються у ній значно гірше, але утворюють з нею інтерметаліди. Сплави металів із ртуттю називають амальгамами.

12.4 Способи добування

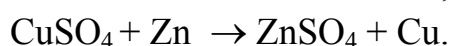
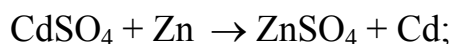
Найбільш розповсюджений гідрометалургійний спосіб одержання *цинку*, заснований на випалюванні збагаченого концентрату ZnS при 700°C :



SO_2 використовують у виробництві сульфатної кислоти. Недогарок, який утворився, переводять у розчин дією сульфатної кислоти:



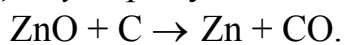
Отриманий розчин цинк сульфату містить домішки міді та кадмію, від яких його очищують обробленням цинковим пилом. Осад (мідно-кадмієвий пек), використовують у виробництві *кадмію*:



Для виділення *кадмію* пек розчиняють у сульфатній кислоті за наявності окисника (мідь при цьому залишається в осаді), а потім знову цементують (цинковим пилом осаджують кадмій).

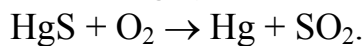
Цинк виділяють із розчину електролізом (анод – Pb, катод – Al).

15% *цинку* отримують відновленням недогарку, що утворився після відпалу сульфідної руди:

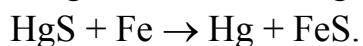
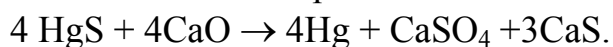


Цинк виділяється у газоподібному вигляді, перетворюючись у цинковий порошок. Одночасно з цинком відновлюється кадмій (супутник цинку). Розділити металевий цинк і кадмій можна використовуючи різні температури кипіння або властивість цинку розчинятися у лугах:

Ртуть отримують окисним відпалом при 600°C (за більш низької температури утворюється HgO):



Особливо багаті концентрати випалюють з додаванням CaO чи залізного лому:

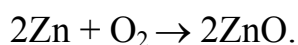


Пари ртуті конденсують та очищають перегонкою за зниженого тиску.

12.5 Хімічні властивості

Відношення до простих речовин.

Згідно зі значеннями стандартних електродних потенціалів хімічна активність простих речовин цинку, кадмію і ртуті в групі зверху вниз зменшується. На повітрі *цинк* швидко тьмяніє, покриваючись тонким шаром оксиду ZnO :

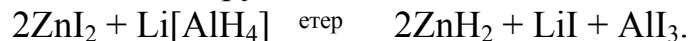


Особливо легко окиснення відбувається у вологому повітрі за наявності вуглекислого газу.

Кадмій та ртуть на повітрі стійкі, вступають у реакцію із киснем лише за нагрівання приблизно до 350°C.

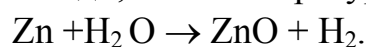
За підвищеної температури *цинк та кадмій* також реагують з галогенами, сіркою, фосфором. *Ртуть* реагує із сіркою та галогенами вже за кімнатної температури з утворенням HgS та HgHal₂, але не взаємодіє із фосфором.

Метали II Б групи не взаємодіють з воднем, гідриди EH₂ одержують непрямим шляхом:



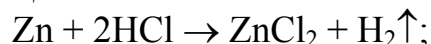
Карбіди та нітриди також отримують непрямим шляхом.

Відношення цинку до води. Цинк вкритий щільною оксидною плівкою, тому не руйнується парами води, а за температури червоного розжарювання (800°C) – взаємодіє з нею:

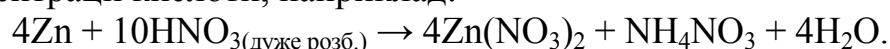


Відношення до кислот.

Цинк та кадмій витісняють Гідроген із розчинів кислот-неокисників:

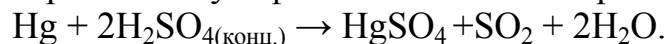


Також ці метали взаємодіють з кислотами-окисниками. Склад продуктів залежить від концентрації кислоти, наприклад:



При взаємодії з концентрованою HNO₃ утворюється NO₂.

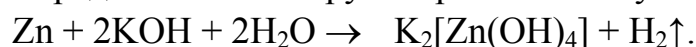
Ртуть не відновлює Гідроген з кислот-неокисників. На холоді також не взаємодіє із концентрованою сульфатною кислотою. При нагріванні відбувається реакція:



При взаємодії ртуті з надлишком концентрованої HNO₃ утворюються двовалентна сіль та NO₂. Дією розбавленого розчину вдається отримати одновалентну сіль.

Відношення до лугів.

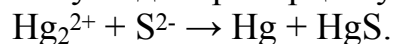
Серед металів II Б групи з розчинами лугів реагує лише *цинк*:



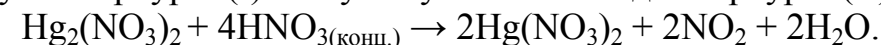
12.6 Сполуки елементів II Б групи

Ступінь окиснення +1

Ступінь окиснення +1 характерний для сполук Меркурію, які містять кластерні угруповання. Найбільш стабільні біядерні катіони Hg₂²⁺. Меркурій(I) гідроксид та оксид невідомі. Солі Меркурію(I) стійкі лише з аніонами оксигенвмісних кислот, а також Cl⁻ та Br⁻. Інші сполуки диспропорціонують на Hg та Hg(II):



Сполуки Меркурію(I) можуть бути окислені до Меркурію(II):



Ступінь окиснення +2

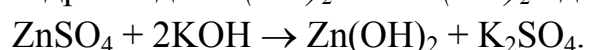
Властивості сполук у цьому ступені окиснення подібні у Цинку та Кадмію та відрізняються від властивостей сполук Меркурію.

Для елементів II Б групи відомі оксиди складу EO. ZnO – порошок білого кольору. При нагріванні жовтіє внаслідок утворення нестехіометричного оксиду. Має амфотерні властивості, легко взаємодіє з розчинами лугів.

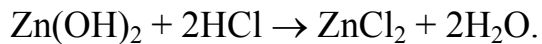
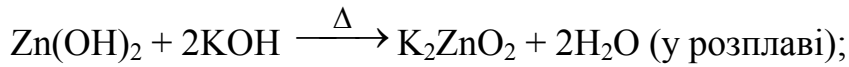
На відміну від ZnO та CdO, HgO термічно нестійкий та при нагріванні вище 400°C розкладається на Hg та O₂. CdO взаємодіє тільки з концентрованими лугами, а HgO з розчинами лугів не взаємодіє. Таким чином, основні властивості посилюються в групах зверху вниз. Також посилюються окисні властивості оксидів.

При дії на метали II Б групи гідрогену перексиду утворюються пероксиди EO₂.

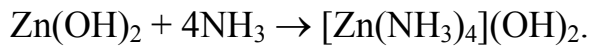
Гідроксиди Zn(OH)₂ та Cd(OH)₂ одержують непрямим шляхом:



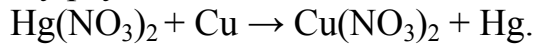
Гідроксид цинку та кадмію амфотерні сполуки, але $\text{Cd}(\text{OH})_2$ розчиняється лише у дуже концентрованих лугах.



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ розчиняється у аміаку:



Меркурію(II) гідроксид невідомий. Солі Меркурію (II) відомі переважно із сильними оксигенвмісними кислотами та, на відміну від солей Кадмію та Цинку, у водних розчинах вони дуже гідролізовані. При нагріванні всі вони розкладаються до HgO , а вище 400°C – до Hg . Сполуки $\text{Hg}(\text{II})$ – сильні окисники, під дією відновників перетворюються на солі Меркурію(I) чи металеву ртуть:



Відома велика кількість меркурійорганічних сполук.

12.7 Використання

Використання елементів II Б групи представлено у таблиці 12.1. Крім того, сульфід Zn та Cd використовують як барвники у лаках і фарбах; ZnS – у якості люмінофору; ZnO – у лакофарбовій промисловості у якості білого пігменту, для захисту електричних ланцюгів від перевантажень, у напівпровідникових джерелах світла. Zn та сполуки Cd застосовують й у піротехнічній справі. Легкоплавкі сплави кадмію використовують у запобіжних та сигнальних пристроях, виробництві підшипників, у якості припою. Сполуки Cd – компоненти напівпровідникових матеріалів. Ртуть використовують також у вимірювальних приладах. Парами ртуті наповнюються ртутно-кварцеві та люмінесцентні лампи.

12.8 Біологічна роль та токсикологія

Цинк – необхідний мікроелемент. В організмі дорослої людини міститься біля 2 г Zn , який концентрується головним чином у м'язах, печінці, підшлунковій залозі. Цинк входить до складу більше 40 дуже важливих ферментів (наприклад, інсуліну, тестостерону, алкогольдегідрогенази).

У надмірних кількостях цинк токсичний. Джерелом забруднення харчових продуктів цинком може бути оцинкована тара, яка використовується не за призначенням, зокрема, для зберігання продуктів, які містять у своєму складі кислоти. Надлишок цинку в їжі може викликати кишково-шлункові розлади, анемію, негативно діяти на центральну нервову систему. Шкідлива доза цинку в їжі 225-450 мг. У пиві і деяких інших напоях домашнього приготування трапляється до 100 мг/л, але від цього хронічних отруєнь цинком на практиці не спостерігалось. Оцинковані метали можна використовувати лише для виготовлення полицок для зберігання продуктів або ключків чи інших предметів, які не знаходяться у безпосередньому контакті з вологими харчовими продуктами. Пил цинку та його оксиду викликає захворювання дихальних шляхів.

Меркурій у незначних кількостях необхідний для нормальної життєдіяльності організму, бере участь у процесах дезинтоксикації. *Кадмій та ртуть* високотоксичні, що пов'язано із взаємодією іонів цих металів із сульфуром сульфогідридних груп білків.

Розчинні сполуки *Кадмію* уражують центральну нервову систему, печінку та нирки, порушують фосфорно-кальцієвий обмін. Хронічне отруєння призводить до анемії та руйнування кісток.

Ртуть викликає денатурацію білків. Сама металева ртуть не є отрутою, про що свідчить застосування її в минулому у медичній практиці. Однак вдихання парів ртуті складає серйозну небезпеку – уражується нервова система, печінка, нирки, шлунково-кишковий тракт, дихальні шляхи.

Таблиця 12.1 – Застосування елементів II Б групи та їхніх сполук (*курсивом у таблиці виділені*)

найбільш поширені сфери застосування)

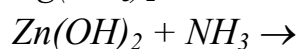
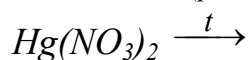
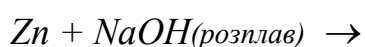
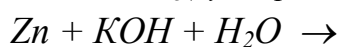
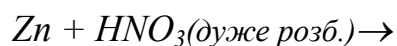
Сфера застосування	Цинк	Кадмій	Меркурій
1	3	4	5
Металургія, обробка металів	50% – у виробництві сплавів (наприклад, латуні) та для цинкування сталі, з метою захисту від корозії; в якості відновника в металургії Au, Ag, Cd тощо; хлорид – флюс для пайки металів	40% – покриття з метою захисту сталі від корозії; 10% – для виробництва сплавів; як розкислювач у ливарній справі; компонент твердих припоїв; фтороборат – у якості флюсу для пайки алюмінію тощо	в амальгамній металургії – для відділення галію, індію, талію, кадмію; у складі важливих сплавів
Хімічна промисловість	ZnO – для одержання інших важливих сполук цинку (наприклад мила)	20% – виготовлення неорганічних фарбувальних речовин; сполуки у якості каталізаторів	при електролізі водних розчинів NaCl – отримання NaOH та Cl ₂ ; в якості каталізаторів
Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна)	ZnO – у гумовій промисловості; ZnSO ₄ – протрава у текстильній, підбілювач у паперовій промисловості	сполуки Cd – в якості пігментів; хлорид – потрава при фарбуванні тканин	у виробництві фетру, для знезараження пуху; HgCl ₂ – в дубленні шкіри
Медицина	ZnO, ZnO ₂ – до складу мазей, має анти-септичну та проти-запальну дію; препарати Zn – для лікування захворювань очей, при порушеннях функцій статевої системи у чоловіків тощо	останнім часом – виробництво протипухлинних наноматеріалів	у медичних термометрах; орг. сполуки – консерватор вакцин; Hg-203 – у радіофармакології
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	у гальванічних елементах та акумуляторах – Mn-Zn, Ag-Zn, Hg-Zn тощо	20% – у лужних гальванічних елементах; Cd-стержні – в атомній енергетиці в якості поглиначів нейронів; селенід та телурид – у сонячних батареях	Hg-Zn гальванічні елементи тощо
Сільське господарство	сполуки Zn – в якості мікродобрив та добавок до корму тварин; ZnO – у виробництві фунгіцидів;		у складі пестицидів
Будівництво, силікатна промисловість	ZnO – при виробництві спеціального скла, кераміки, емалі	CdO – до складу емалі, у складі шихти для виробництва спец. скла; нітрат, сульфід – у якості пігментів для скла та фарфору	

Контрольні питання

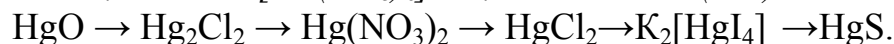
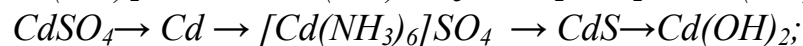
1. Охарактеризуйте будову атомів d-елементів II групи. Яку електронну конфігурацію мають вони в основному стані? До яких електронних родин можна віднести ці елементи та чому?
2. Проаналізуйте характер зміни атомних радіусів, енергій йонізації, спорідненості до електрону та електронегативності в ряду Zn – Hg.
3. Які орбіталі в атомах елементів II Б групи можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку? Який тип зв'язку характерний для Zn, Cd і Hg у сполуках?
4. Які ступені окиснення характерні для елементів цієї підгрупи? Як можна пояснити те, що вони не виявляють ступенів окиснення більших, ніж +2?
5. Як змінюються відновлювальні (металеві) властивості простих речовин у ряду Zn – Hg?

Що спільного та відмінного у хімічних властивостях цих металів? Охарактеризуйте відношення металів II Б групи до води, кислот, лугів та солей. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

6. Як змінюють кислотно-основні та окисно-відновлювальні властивості оксидів та гідроксидів у ряду Zn – Hg? Напишіть рівняння реакцій, що характеризують амфотерні властивості цинку оксиду та гідроксиду.
7. Охарактеризуйте біологічну роль сполук цинку. Як на людину діє надлишок Cd та Hg? Які засоби дезактивації ртуті ви знаєте? На яких реакціях вони засновані?
8. Де у промисловості застосовуються сполуки цинку, кадмію та ртуті?
9. Закінчить рівняння реакцій:



10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:



13 d-ЕЛЕМЕНТИ IV Б ГРУПИ

План

- 13.1 Загальна характеристика.
- 13.2 Знаходження у природі.
- 13.3 Фізичні властивості.
- 13.4 Способи добування.
- 13.5 Хімічні властивості.
- 13.6 Сполуки елементів IV Б групи.
- 13.7 Використання та токсикологія.

13.1 Загальна характеристика

До складу IV Б підгрупи входять Титан ${}_{22}\text{Ti}$, Цирконій ${}_{40}\text{Zr}$, Гафній ${}_{72}\text{Hf}$ та Резерфордій ${}_{104}\text{Rf}$. Перші три елементи мають декілька природних ізотопів, деякі з них радіоактивні з великим періодом напіврозпаду (наприклад, ${}^{96}\text{Zr}$ має період напіврозпаду $3 \cdot 10^{17}$ років). Елемент Резерфордій у природі не зустрічається, всі його ізотопи радіоактивні, період напіврозпаду найбільш стабільного ізотопу ${}^{261}\text{Rf}$ – 65с.

В основному стані атоми елементів IV Б групи мають електронну конфігурацію $(n-1)d^2ns^2$. Сумарна енергія йонізації при переході від Титану до цирконію помітно знижується, що зумовлюється зменшенням енергії зв'язку *ns*-електронів із ядром; потім суттєво не змінюється. Лише перший із елементів групи – Титан проявляє високу хімічну активність.

Збільшення кількості електронних шарів призводить до помітного зростання атомних радіусів при переході від Титану до Цирконію. Однак подальше зростання атомного радіуса, пов'язане з появою в атома Гафнію електронів на шостому енергетичному рівні, практично повністю нівелюється стисненням електронних шарів при заповненні *4f*-оболонки, внаслідок чого йонні радіуси Цирконію та Гафнію практично співпадають. Це призводить до значної схожості властивостей сполук цих елементів.

Для *d*-елементів четвертої групи найбільш характерним є ступінь окиснення +4. Більшість сполук елементів цієї групи ковалентні (за винятком фторидів та оксидів), в них відсутні йони E^{4+} . Зі зростанням атомного радіуса ступінь йонності дещо зростає, зростають температури плавлення та кипіння, збільшується стійкість сполук до гідролізу. Так, TiF_4 незворотно розкладається водою, а аналогічні фториди Цирконію та Гафнію можуть бути виділені із водних розчинів у вигляді гідратів.

У ряду $\text{Ti} - \text{Zr} - \text{Hf}$ стійкість сполук у вищому ступені окиснення зростає. Так, для Титану стійкими є оксиди TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 та фториди TiF_2 , TiF_3 , TiF_4 , а для Цирконію та Гафнію – лише діоксиди та тетрафториди. Схильність до виявлення нижчих ступенів окиснення у титану вище, ніж у його важких аналогів. Сполуки Ti(III) у вигляді аквааніонів існують у кислих водних розчинах, на відміну від аналогічних сполук Zr та Hf , які розкладаються водою. Зі зниженням ступеня окиснення підсилюються також основні та відновлювальні властивості відповідних сполук.

Для Титану типове координаційне число 6, рідше 4; у сполуках Цирконію та Гафнію часто спостерігаються К.Ч. 7 та 8.

13.2 Знаходження у природі

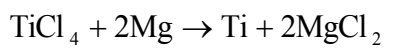
Із металів четвертої групи в природі найбільш розповсюджений Титан (0,63мас.%). Він займає 9 місце серед усіх елементів. Цирконій (0,016 мас.%) та Гафній ($3 \cdot 10^{-4}$ мас.%) відносяться до рідкісних елементів. Всі нерадіоактивні елементи четвертої групи у природі зустрічаються виключно у вигляді сполук. Із мінералів Титану найбільше значення має рутил TiO_2 , ільменіт FeTiO_3 , перовскіт CaTiO_3 ; із мінералів цирконію – баделеїт ZrO_2 та циркон ZrSiO_4 . Гафній відноситься до розсіяних елементів та практично не утворює самостійних мінералів, зустрічається у вигляді домішок до сполук цирконію.

13.3 Фізичні властивості

Титан, цирконій та гафній у вигляді зливків – сріблясто-білі метали, ковкі, пластичні, добре піддаються механічній обробці. Однак навіть незначна частка домішок погіршує їхні механічні властивості. Серед тугоплавких металів титан – один з найбільш легких (густина 4,5 г/см³). Високі температури плавлення, а також відносно низька електропровідність (у 10 разів менша, ніж у Al) пояснюється взаємодією частково заповнених електронами *d*-орбіталей, які вносять ковалентний вклад у металевий зв'язок, збільшуючи міцність кристалічної ґратки. Зміцнення хімічного зв'язку внаслідок посилення перекриття *d*-орбіталей призводить до збільшення температур плавлення, кипіння, а також ентальпії атомізації в групі зверху вниз.

13.4 Способи добування

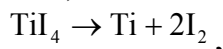
Прості речовини отримують металотермічним відновленням хлоридів, фторидів чи фторидних комплексів. У якості відновників використовують магній, кальцій або натрій. Наприклад:



Оскільки за високої температури титан, цирконій та гафній взаємодіють із киснем та азотом, процес проводять в атмосфері аргону або гелію.

Губчастий титан, одержаний таким способом, очищають від домішок відновника, що не прореагував, та солей обробкою 1% HCl чи нагріванням у вакуумі. При цьому леткі метали та галогеніди переходять у пар, а очищену губку переплавляють в електродугових печах.

Метал високої чистоти одержують методом йодидного рафінування. Неочищений метал нагрівають у вакуумній ємності з невеликою кількістю йоду. Пари галогеніду, що утворився в результаті реакції, розкладаються при контакті з розжареною до 1400°C титановою (вольфрамовою) ниткою:



а йод, який виділився, вступає в реакцію з новими порціями металу і практично не витрачається. Такі реакції називають хімічними транспортними реакціями.

13.5 Хімічні властивості

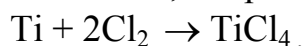
Взаємодія з простими речовинами:

За звичайної температури титан, цирконій та гафній у компактному стані на повітрі корозійно стійкі. Це пояснюється утворенням на поверхні оксидної плівки. При нагріванні плівка руйнується, і активність металу помітно зростає. Так, у атмосфері кисню компактні метали загораються лише за температури 1000°C:

Реакції з азотом та воднем відбуваються приблизно за тих же температур, але набагато повільніше, при цьому утворюються нестехіометричні сполуки типу TiN₁₋₂ та нітриди EN:

Площа поверхні металу суттєво впливає на швидкість реакцій окиснення: наприклад, цирконієвий пил, що складається із частинок менше 10 мкм, на повітрі може вибухати.

Реакція з галогенами починається за незначного нагрівання та, як правило, супроводжується виділенням значної кількості теплоти, при цьому утворюються тетрагалогеніди, наприклад:

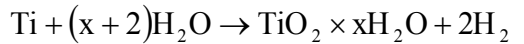


Титан карбід TiC одержують за реакцією: $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ за температури 4000°C.

Титан сплавляється з багатьма металами (хромом, залізом, міддю, свинцем, оловом), а з деякими утворює тверді розчини певного складу, наприклад, Al₃Ti₂, Al₄Ti.

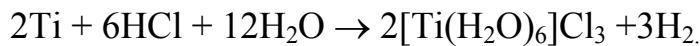
Взаємодія з водою:

Всі три метали мають негативні електродні потенціали і повинні виділяти Гідроген із води, але утворення захисного оксидного шару кінетично загальмовує реакцію, яка з помітною швидкістю відбувається лише за сильного нагрівання:

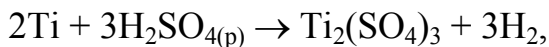


Взаємодія з розбавленими розчинами кислот:

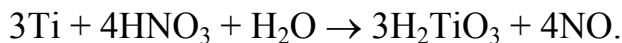
На відміну від цирконію та гафнію, титан взаємодіє з гарячою хлоридною кислотою з утворенням розчинних комплексів $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$:



Взаємодія з H_2SO_4 призводить до утворення $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$:



з HNO_3 Ti реагує дуже повільно, реакції перешкоджає утворення на поверхні шару β -титанової кислоти:



Взаємодія з концентрованими кислотами:

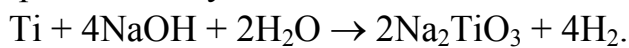


У концентрованій азотній кислоті титан повільно розчиняється з утворенням оксиду TiO_2 .

Цирконій та гафній енергійно реагують лише із сумішшю нітратної та плавикової кислот. Повільніше відбувається реакція з концентрованою сульфатною кислотою.

Взаємодія з лугами:

В результаті нагрівання порошок титану повільно розчиняється у концентрованих розчинах та розплавах лугів:



Цирконій та гафній з лугами не реагують.

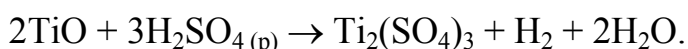
13.6 Сполуки елементів IV Б групи

На сьогодні відомо декілька оксидів Титану, починаючи від нижчих, наприклад, Ti_6O , Ti_3O до вищого TiO_2 . В цілому для металів четвертої групи найбільш характерними є діоксиди EO_2 .

Оксиди із низькими ступенями окиснення є найбільш стійкими для титану. За часткового відновлення TiO_2 воднем можна отримати дискретні фази Магнелі $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, оксиди Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO . Всі нижчі оксиди за температури $300^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ легко окиснюються до TiO_2 .

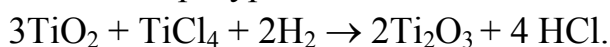
Ступінь окиснення +2

Оксид TiO , як і відповідний гідроксид, має основний характер. Його отримують під час високотемпературного відновлення TiO_2 магнієм, вуглецем та ін. Він добре розчиняється в гарячій сірчаній кислоті:

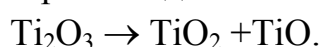


Ступінь окиснення +3

Оксид Ti_2O_3 і відповідний гідроксид мають основний характер. Ti_2O_3 можна отримати під час високотемпературного відновлення TiO_2 вуглецем або за реакцією:



При нагріванні до 1800°C Ti_2O_3 диспропорціонує:

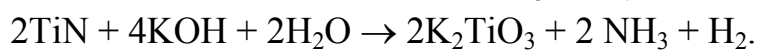
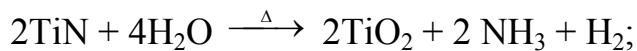


$\text{Ti}(\text{OH})_3$ – сильний відновник, легко окиснюється на повітрі. Солі $\text{Ti}(\text{III})$ у водних розчинах дуже гідролізовані. Як і гідроксид, солі титану(III) проявляють відновлювальні властивості: переводять Fe^{3+} у Fe^{2+} , знебарвлюють розчин KMnO_4 .

Гідроксиди та солі цирконію та гафнію у нижчих ступенях окиснення нестійкі.

Титан нітрид TiN можна одержати декількома шляхами. Наприклад:

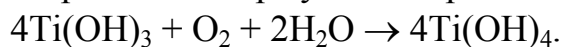
Хімічно інертний TiN лише за сильного нагрівання реагує з водяною парою і лугами:



Ступінь окиснення +4

TiO₂ (як і діоксиди цирконію та гафнію) існує у вигляді трьох поліморфних модифікацій. Одержують їх розкладанням оксигенвмісних солей чи гідроксидів. Завдяки великій енергії кристалічної ґратки діоксиди дуже інертні, лише за тривалого нагрівання взаємодіють з концентрованими кислотами. Мають амфотерний характер. Найчастіше їх переводять у розчин плавленням з лугами, кислими фторидами, персульфатами.

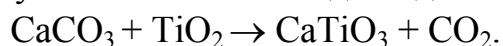
Гідроксиди одержують непрямим шляхом, наприклад:



Реальна формула гідроксидів у цьому ступені окиснення EО₂·xH₂O. У своєму складі вони містять гідроксогрупи (–ОН) та оксогрупи (–О–). Існують дві модифікації титанової кислоти – α- та менш активна β (містить меншу кількість гідроксильних груп, не реагує з кислотами та лугами). α-титанова кислота має амфотерний характер, розчиняється у кислотах та розплавлених лугах з утворенням солей. Але внаслідок гідролізу сполук титану фактично утворюються не середні солі, а відповідні оксо- та гідроксопохідні, наприклад, EОНa₂.

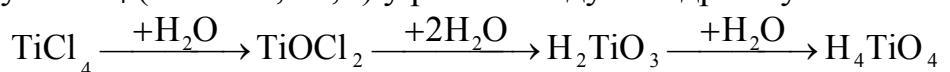
За багатьма властивостями гідроксиди цирконію та гафнію нагадують титанові кислоти. Основні властивості в ряду Ti(IV) – Hf(IV) посилюються. Також суттєво зростає стійкість середніх солей та стійкість до гідролізу.

Сполуки, які містять метали(IV) у йонній формі: титанати, цирконати та гафнати одержують плавленням відповідних оксидів із лугами чи карбонатами:



Відповідно до найпростіших формул їх поділяють на ортотитанати (MTiO₄), метатитанати (MTiO₃), а також ди- (MTi₂O₅), три- та тертратитанати. Аналогічно класифікують цирконати та гафнати лужних металів. Вони розчиняються у воді, їхні водні розчини нестійкі і з часом розкладаються внаслідок гідролізу.

Серед галогенідів металів четвертої групи найбільш важливі тетрагалогеніди. Галогеніди титану TiHal₄ (Hal – Cl, Br, I) у розчинах дуже гідролізуються:



У дуже концентрованих розчинах TiHal₄ утворюють комплекси з NHal, наприклад: TiHal₄ + 2NHal → H₂TiHal₆, Hal = Cl.

13.7 Використання та токсикологія

Крім наведених у таблиці 13.1 сфер застосування елементів IV Б групи, можна виділити ще декілька важливих сфер їхнього використання. TiO₂ використовуються в якості барвника в текстильній, паперовій, шкіряній промисловості. Також TiO₂ зареєстрований як харчова добавка E171. Цирконій та гафній застосовуються в електроніці; діоксид цирконію ZrO₂ – як твердий електроліт в електрохімічних датчиках (для вимірювання парціального тиску поглиненого кисню, наприклад, у вихлопних газах автомобілів тощо). ZrO₂ з добавками ітрію оксидів та лантаноїдів – фіаніти – використовуються в ювелірній справі. Алкоголяти всіх трьох елементів застосовують для виробництва сегнето- та п'єзоелектриків, високотемпературних надпровідників. Цирконій та його сполуки застосовуються у піротехніці.

Даних про біологічну роль та вплив на людину титану, цирконію та гафнію небагато. Метали IV Б групи не дуже токсичні для людини. Металічний титан та його оксиди негативно діють на дихальну систему, викликають титановий пневмокніоз. Цирконій та його сполуки малотоксичні для людини. Можуть викликати алергічні реакції, захворювання дихальних шляхів. Сполуки гафнію є більш токсичними, діють на печінку.

Таблиця 13.1 – Застосування елементів IV Б групи та їхніх сполук

(курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування)

Сфера застосування	Титан	Цирконій	Гафній
1	3	4	5
Металургія, обробка металів	<i>Ti</i> – дуже важливий конструкційний матеріал в авіабудуванні, хімічній, космічній, харчовій промисловості, машинобудуванні тощо. <i>Ti</i> та його сплави відрізняються високою міцністю, легкістю, тугоплавкістю, хімічною стійкістю за звичайних умов. <i>Ti</i> використовується як легуюча добавка та для зв'язування кисню, азоту, водню і інших домішок у металах у малорозчинні сполуки. Дуже тверді матеріали на основі <i>TiC</i> – виготовлення твердих сплавів (свердла, різачки); на основі <i>TiN</i> – для шліфування дорогоцінних каменів	в якості легуючих добавок до <i>Ti</i> , <i>W</i> , <i>Fe-Ni</i> сплавів; конструкційні матеріали в хімічній промисловості, машинобудуванні, літакобудуванні; присадки <i>Zr</i> – для видалення сірки із сталі; карбіди та нітриди – в якості зносостійких матеріалів для різальних інструментів тощо	
Хімічна промисловість	<i>Ti</i> широко застосовується у виробництві штучного волокна, барвників, HNO_3 , жирних кислот, хлорованих вуглеводнів, кальцинованої соди тощо; <i>TiO_2</i> – титанові білила – як пігмент для пластмас, штучних волокон; TiCl_4 – в органічному синтезі, в якості каталізатора полімеризації олефінів	ZrCl_4 – каталізатор в органічному синтезі	HfO_2 – каталізатор в органічному синтезі
Медицина	<i>Ti</i> протези, хірургічний інструмент, в стоматології	в стоматології (протези, імпланти); хірургічний інструмент, протези	
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	TiH_2 – уповільнювач нейронів, у водневій енергетиці	в атомному реакторобудуванні в якості оболонки твєлів тощо; ZrO_2 – для створення паливних елементів, твердих електролітів для хімічних джерел струму	в атомному реакторобудуванні в якості поглинач нейтронів
Будівництво, силікатна промисловість	<i>Zn-Ti</i> сплави широко застосовуються у будівництві; TiO_2 – пігмент для емалі, добавка до кераміки та фарфору; <i>TiO</i> – до складу білої емалі та термостійкого скла	оксиди – важливі керамічні матеріали; спец. скло	

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте будову атомів *d*-елементів IV групи. Яку електронну конфігурацію мають вони в основному стані?
2. Проаналізуйте характер зміни атомних радіусів, енергій йонізації, спорідненості до електрона та електронегативності в ряду *Ti* – *Hf*.
3. Які ступені окиснення характерні для елементів цієї підгрупи?
4. Наведіть промислові способи добування титану. Як добувають титан високої чистоти?
5. У лабораторних умовах титан може бути отриманий відновленням рутилу кальцій гідридодом. Процес проводять у атмосфері водню за температури 900°C. Напишіть рівняння реакції.

6. Як змінюються хімічні властивості простих речовин у ряду Ti – Hf? Що спільного та відмінного у хімічних властивостях цих металів?
7. Охарактеризуйте відношення металів IV Б групи до води, кислот, лугів та солей. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
8. Як змінюють кислотно-основні та окисно-відновлювальні властивості оксидів та гідроксидів у ряду Ti – Hf?
9. Де у промисловості застосовуються сполуки елементів IV Б групи?
10. Закінчіть рівняння реакцій:
 $Ti + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow$
 $Ti + H_2SO_4(\text{розб.}) \rightarrow$
 $TiO + KOH + H_2O \rightarrow$
 $Ti(OH)_3 + O_2 + H_2O \rightarrow$

14 d-ЕЛЕМЕНТИ V Б ГРУПИ

План

- 14.1 Загальна характеристика.
- 14.2 Знаходження у природі.
- 14.3 Фізичні властивості.
- 14.4 Способи добування.
- 14.5 Хімічні властивості.
- 14.6 Сполуки елементів V Б групи.
- 14.7 Використання.
- 14.8 Біологічна роль та токсикологія.

14.1 Загальна характеристика

До V Б групи Періодичної системи належать Ванадій ${}_{23}\text{V}$, Ніобій ${}_{41}\text{Nb}$, Тантал ${}_{73}\text{Ta}$ та радіоактивний Дубній ${}_{105}\text{Db}$.

Хімія останнього елементу майже не досліджена внаслідок невеликого періоду напіврозпаду. Елементи п'ятої групи утворюють мало стійких ізотопів: Ніобій – один, Ванадій та Тантал – по два, однак вміст інших ізотопів дуже невеликий (менше 0,5%).

В основному стані атоми Ванадію і Танталу мають електронну конфігурацію $(n-1)d^3ns^2$, тоді як атом Ніобію – $4d^45s^1$, що пояснюється близькістю енергій енергетичних підрівнів $4d$ та $5s$. Таким чином, елементи п'ятої групи мають по п'ять валентних електронів. В міру зростання атомного номера електронні оболонки ущільнюються, про що свідчить зростання значень першої енергії іонізації та характер зміни атомних та йонних радіусів у ряду V – Nb – Ta.

Розміри атомів змінюються немонотонно: при переході від Ванадію до Ніобію радіус зростає, а потім практично не змінюється, що є наслідком лантаноїдного стискування. Тому Ніобій і Тантал, подібно до Гафнію та Цирконію, мають схожі властивості і їх важко розділити, тоді як хімія цих двох елементів суттєво відрізняється від хімії Ванадію. У вищих ступенях окиснення ніобій та тантал подібні до Цирконію та Ванадію, а у низьких – до Вольфраму та Молібдену. Для Ніобію та Танталу характерні високі координаційні числа – від 6 до 9.

Для ванадію відомі всі ступені окиснення від -3 до +5. З них у оксигенвмісних сполуках найбільш стійкими є сполуки зі ступенем окиснення +4 (у кислому середовищі) та +5 (у нейтральному та лужному середовищах). Галогенідні комплекси часто стабілізують сполуки зі ступенем окиснення +2, +3. Ступені окиснення 0 та -1 реалізуються в комплексах з π -акцепторними лігандами, наприклад, у карбонілах. Для Ніобію та Танталу найбільш стійким є ступінь окиснення +5.

При переході від елементів $3d$ -ряду до $4d$ - та $5d$ -елементів збільшення розміру d -орбіталей призводить до зміцнення $d-d$ -перекриття та збільшення ковалентного вкладу у металевий зв'язок. Саме цим пояснюється зростання твердості, температур плавлення та кипіння в ряду V – Nb – Ta, а також послаблення хімічної активності.

Незважаючи на негативні значення електродних потенціалів, всі три метали не витісняють Гідроген із розбавлених розчинів кислот. Ніобій, та особливо Тантал, взагалі погано розчиняються навіть у кислотах-окисниках.

Зі зниженням ступеня окиснення одночасно з посиленням основних властивостей зростає й відновлювальна здатність. Найбільш сильними відновниками є сполуки V(II). У вищому ступені окиснення ванадій вже проявляє окисні властивості, які помітні лише у дуже кислих розчинах. Окисні властивості у вищому ступені окиснення послаблюються при переході від Ванадію до Ніобію та Танталу. Так ванадій може бути відновлений воднем до ступеня окиснення +2, Ніобій – до +3, Тантал у реакцію практично не вступає. В групі зверху вниз зростає також ступінь йонності зв'язку.

14.2 Знаходження у природі

За вмістом у земній корі Ванадій (0,014 мас.%) займає п'яте місце серед перехідних

металів; кількість Ніобію (0,0020 мас.%) та Танталу (0,0017 мас.%) співвідносна з кількістю Нітрогену. Ванадій, Тантал та Ніобій – розсіяні елементи, тобто зустрічаються у вигляді не окремих мінералів, а домішок до деяких металів. Ванадій в основному міститься у титаномагнетитових, залізних рудах, бокситах, де він ізоморфно заміщує Ферум та Алюміній. Під дією кисню ванадій окиснюється до VO_4^{3-} і переходить до складу апатитів, заміщуючи частину фосфат-іонів. Відомо більше 90 мінералів ванадію, найважливішими з яких є ванадиніт $\text{Pb}(\text{VO}_4)_3$, патроніт VO_2 , але вони не мають промислового значення.

Тантал та Ніобій із Ферумом, Кальцієм, Манганом, Титаном, рідкоземельними елементами утворюють складні оксиди, що входять до складу вивержених порід – пегматитів.

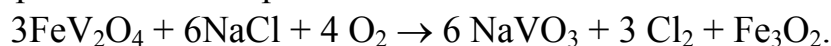
14.3 Фізичні властивості

Ванадій – метал блідо-сірого («сталю» кольору), дуже твердий, але пластичний – піддається механічній обробці. Порівняно з титаном він має більшу густину та температуру плавлення, однак він майже у півтора рази легший, ніж залізо.

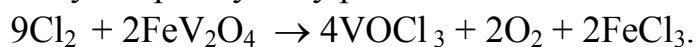
Тантал та ніобій – дуже тугоплавкі метали, за кольором нагадують сталь. Серед металів ніобій має максимальну температуру переходу в надпровідниковий стан (9,2 К).

14.4 Способи добування

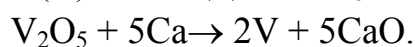
Майже половину всього ванадію отримують переробкою залізних ванадійвмісних руд. У доменному процесі ванадій з руди переходить до чавуну, а потім при виплавці сталі – до шлаку (в основному у вигляді змішаного оксиду FeV_2O_4). Суміш шлаку із повареною сіллю прожарюють на повітрі:



При цьому хлор вступає у реакцію із шлаком:



Розплав, що утворився, обробляють водою, а потім розчином сульфатної кислоти осаджують ванадій(V) оксид. Далі V_2O_5 відновлюють кальцієм чи алюмінієм:



Для легування сталей немає потреби в чистому ванадії без домішок заліза. У цьому разі для відновлення використовують дешевший відновник – феросиліцій. Сировиною для виробництва ферованадію є $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$.

Оскільки вміст ніобію та танталу у рудах дуже незначний, їх спочатку збагачують різними фізико-хімічними методами. Отримані концентрати у вигляді ніобатів та танталатів різних металів розкладають гарячою плавиковою кислотою, спікають із содою чи хлорують. Найважче розділити сполуки ніобію і танталу, тому що вони мають дуже схожі властивості.

14.5 Хімічні властивості

Як і в четвертій групі, ванадій виявляється значно реакційноздатнішим, ніж його важкі аналоги. Разом із цим, він менш активний, ніж титан.

Взаємодія з простими речовинами:

За звичайної температури ванадій на повітрі корозійно стійкий, але дрібно подрібнений ванадій в результаті нагрівання на повітрі займається з утворенням порошку вищого оксиду.

Під час нагрівання до 1000°C з азотом ванадій утворює нітрид VN , за $500-900^\circ\text{C}$ з воднем – гідрид VH . Відомі також фосфіди, карбіди, силіциди, бориди ванадію, які утворюються із простих речовин за підвищених температур. Найлегше проходить реакція з галогенами. В атмосфері фтору нагрітий ванадій перетворюється у вищий фторид VF_5 ; реакція із хлором призводить до утворення тетрахлориду VCl_4 ; із бромом – триброміду VBr_3 ; а при взаємодії із йодом утворюється діюлід VI_2 .

Ніобій та тантал ще стійкіші до корозії, що значною мірою пояснюється утворенням на поверхні оксидної плівки. В результаті нагрівання на повітрі зливків цих металів до температури

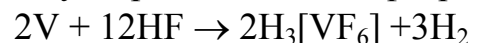
червоного розжарювання поверхня їх тьмяніє, далі реакція не відбувається. У вигляді тонких порошоків за температури 900°C вони згорають у кисні, перетворюючись у вищі оксиди. Реакція із галогенами відбувається за підвищених температур і завжди призводить до утворення пентагалогенідів. За високих температур ці метали взаємодіють також із сіркою, вуглецем, азотом.

Взаємодія з водою:

Хімічна активність ванадію суттєво підвищується при нагріванні. За температури червоного розжарювання ванадій інтенсивно окиснюється водою із виділенням водню.

Взаємодія з кислотами:

Ванадій не реагує з кислотами неокисниками, за винятком плавикової, з якою він взаємодіє завдяки утворенню міцного фторидного комплексу:



Взаємодія з гарячою концентрованою H_2SO_4 призводить до утворення сполук ванаділу:



Аналогічно поводить себе розбавлена HNO_3 . Концентрована нітратна кислота швидко окислює та розчиняє метал:



Швидко окислюють ванадій до вищого ступеня окиснення $HClO_4$, $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3 . Ефективними реагентами для переводу ванадію у розчинний стан є суміш нітратної та плавикової кислот, «княжа вода».

Ніобій за кімнатної температури реагує лише із сумішшю азотної та плавикової кислот; на *тантал* кислоти не діють.

Взаємодія з лугами:

За звичайної температури всі метали із лугами не реагують. Розплави лугів в окисному середовищі повільно перетворюють метали у E^{5+} .

14.6 Сполуки елементів V Б групи

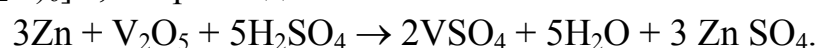
Найрізноманітнішою є хімія оксигенвмісних сполук ванадію: окрім оксидів VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , він утворює багато фаз проміжного складу. Ніобій та тантал також утворюють оксиди різного складу, але ці системи менше вивчені порівняно із системою Ванадій – Оксиген.

В групі зверху вниз різко зростає стійкість вищого ступеня окиснення. Хімія водних розчинів ніобію та танталу обмежена сполуками у ступені окиснення +5, тоді як ванадій утворює сполуки у всіх ступенях окиснення від +2 до +5.

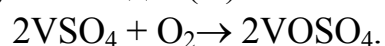
Ступінь окиснення +2

Ванадій(II) оксид утворюється при відновленні інших оксидів воднем чи ванадієм при 1700°C. VO – чорний тугоплавкий порошок, провідник. Має основні властивості.

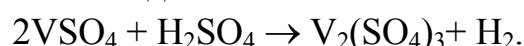
Відновлення підкислених розчинів сполук ванадію більш високих ступенів окиснення цинковим пилом призводить до утворення фіолетових розчинів, які містять аквакатіони $[V(H_2O)_6]^{2+}$, наприклад:



У водних розчинах солі ванадію(II) слабо гідролізуються. Сильними окисниками переводяться у сполуки ванадію(V). На повітрі окиснюються киснем до сполук ванадію(III), (IV):



Водні розчини солей ванадію(II) навіть при підкисленні повільно розкладаються із виділенням водню:



В результаті дії на солі ванадію(II) розчинів лугів випадає коричневий осад гідроксиду $V(OH)_2$, який виявляє основні властивості та дуже швидко окислюється водою до $V(OH)_3$. $V(OH)_2$ дуже сильний відновник.

Йони V^{2+} із розчинів Sn(II), Au(III), Cu(II) виділяють відповідні метали. Нітратна кислота та нітрати відновлюються до похідних аміаку, сульфіти – до сірководню.

Ступінь окиснення +3

V_2O_3 – чорний тугоплавкий порошок, провідник. Термічно стійкий, не розкладається за температури білого розжарювання. Найлегше отримати V_2O_3 відновленням ванадієвого ангідриду за температури нижче $1000^{\circ}C$ воднем чи аміаком.

При нагріванні V_2O_3 на повітрі до $350^{\circ}C$ він окиснюється до VO_2 , при $500^{\circ}C$ – до V_2O_5 . За високих температур відновлюється до металу вуглецем, кальцієм. Амфотерний, але переважають основні властивості: V_2O_3 розчиняється у кислотах з утворенням зелених солей V(III), але не реагує із розчинами лугів. В результаті нагрівання з оксидами різних металів утворюються ванадати(III), наприклад, $NaVO_2$ та змішані оксиди, наприклад, $AlVO_3$.

Солі ванадію(III) одержують електрохімічним відновленням солей ванаділа, розчиненням V_2O_3 у кислотах чи сопропорціонуванням різновалентних сполук ванадію у кислому середовищі:

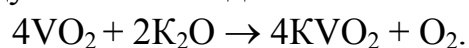


Сполуки ванадію(III) нестійкі до окиснення у водних середовищах, поглинають кисень та повільно окиснюються до похідних ванадію(IV).

Гідроксид $V(OH)_3$ виділяється за рН 4–5 у вигляді брудно-зеленого осаду під дією лугів, лужних карбонатів, аміаку на солі та комплекси V(III). Проявляє основні властивості. Поступово переходить у форму $VOOH$, є сильним окисником, на повітрі легко окиснюється:



$V(OH)_3$ не реагує із лугами, однак ванадати(III) можуть бути одержані нагріванням ванадій(V) оксиду з калій оксидом:



Ступінь окиснення +4

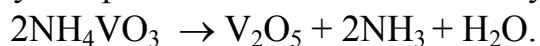
VO_2 утворюється при більш м'якому відновленні V_2O_5 , наприклад, карбону(II) оксидом. Для діоксиду також характерні амфотерні властивості: взаємодія із кислотами призводить до утворення солей діоксованадію(IV) – ванаділу, наприклад, $VOSO_4$. Високий заряд та малий радіус йону V^{4+} роблять неможливим існування його у водних розчинах, тому сполуки ванадію(IV) представляють собою оксосолі. Наприклад, ванаділу сульфат може бути одержаний за тривалого кип'ятіння ванадій(V) оксиду з концентрованою сульфатною кислотою або відновленням V_2O_5 у кислому розчині етиловим спиртом, хлоридною кислотою, сірчистим газом тощо; відновленні підкислених розчинів ванадатів(V) солями Купруму(I), Феруму(II).

Взаємодія VO_2 з лугами призводить до утворення ванадатів(IV) – сполуки коричневого кольору, стійкі у кислому середовищі, легко окиснюються на повітрі. Також ванадати(IV) отримують при додаванні луку до осаду гідроксиду оксованадію $VO(OH)_2$.

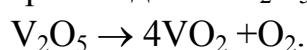
Для ванадію(IV) характерне утворення комплексів із оксигендонорними та нітрогендонорними лігандами.

Ступінь окиснення +5

Серед оксидів ванадію найбільше значення має ванадієвий ангідрид – V_2O_5 . За відсутності домішок нижчих оксидів він має жовто-оранжевий колір. У лабораторних умовах його отримують розкладанням метаванадату амонію на повітрі за $350^{\circ}C$:



Повне розкладання V_2O_5 відбувається за $700^{\circ}C$:

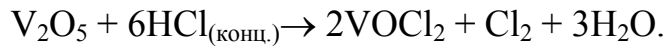


На цьому заснований один із способів отримання крупнокристалічного ванадій(IV) оксиду.

Хоча вищий оксид ванадію має амфотерний характер, кислотні властивості у нього переважають, тому часто його називають ванадієвим ангідридом, незважаючи на те, що ванадієва кислота у вільному стані не виділена.

V_2O_5 легко розчиняється у кислотах з утворенням жовтих розчинів, що містять йон

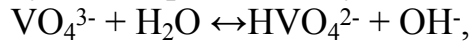
ванадію VO_2^+ . При обробці лугами утворюються різні ванадати. V_2O_5 має слабкі окиснювальні властивості і у водних розчинах відновлюється, наприклад:



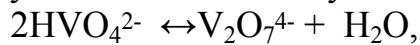
На відміну від V_2O_5 , вищі оксиди *ніобію та танталу* практично не проявляють окиснювальних властивостей. Для переведення у розчинний стан їх сплавляють із лугами або обробляють концентрованою HF :



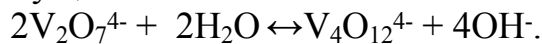
Сполуки ванадію у вищому ступені окиснення є найбільш стійкими у лужному середовищі. У таких середовищах присутні різні оксоаніони, склад яких залежить від концентрації ванадію та рН середовища. У дуже лужному середовищі переважають мономерні ортованадат-йони VO_4^{3-} , їм відповідають тверді ортованадати, наприклад, Na_3VO_4 . При зменшенні рН відбувається протонування ортованадату:



з наступним об'єднанням у димери:



а потім у циклічні чи лінійні оксоаніони:



Вони входять до складу різних метаванадатів. Досліджена велика кількість декаванадатів різних металів, деякі з яких зустрічаються у природі у вигляді мінералів.

Під дією відновників водні розчини ванадатів та розплави переходять у сполуки ванадію нижчих ступенів окиснення. За тривалого кип'ятіння вони перетворюються у похідні ванадію(IV), про що свідчить поява синього забарвлення.

Твердий гідратований ванадій(V) оксид вдається осадити лише з концентрованих розчинів у вигляді цілого ряду сполук, які відрізняються ступенями гідратації. Їх умовно називають ванадієвими кислотами.

Для ніобію та танталу також характерне утворення гідратованих оксидів та солей різного складу. Окисні властивості сполук у вищому ступені окиснення в групі зверху вниз послаблюються.

З вищих галогенідів для ванадію відомий лише VF_5 (дуже сильний окисник), для ніобію та танталу – всі пентагалогеніди.

14.7 Використання

Використання елементів V Б підгрупи та їхніх сполук представлено в таблиці 14.1. Та та Nb застосовують в якості поглиначів газів. V_2O_3 , амонію ванадат – у текстильній промисловості. Тантал також використовують у ювелірній справі, для виготовлення хірургічного інструменту.

Таблиця 14.1 – Застосування елементів V Б групи та їхніх сполук
(курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування)

Сфера застосування	Ванадій	Тантал	Ніобій
1	3	4	5
Металургія, обробка металів	<i>90% – як легуюча добавка до сталей, Ti-сплавів тощо – надає морозостійкості, твердості, в'язкості</i>	<i>45% – в якості легуючих добавок до сталей та інших сплавів</i>	<i>в якості легуючих добавок до сталей та інших сплавів; карбід наносять на поверхню різальних інструментів для збільшення твердості</i>
Хімічна промисловість	сполуки – в якості каталізаторів (наприклад, у виробництві H_2SO_4 , орг. синтезі)	<i>20% – на виготовлення хім. обладнання; каталізатори</i>	Nb_2O_5 – в якості каталізатору

Електротехніка, електроніка	V входить до складу магнітних сплавів, що використовуються у трансформаторах, мембранах телефонних трубок тощо; сплави із Ti, Si, Ga, Sc – надпровідники	25%, Ta_2O_5 — конденсатори, випрямлячі тощо	сполуки – надпровідники
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	хлорид – в результаті термохімічного розкладання води в атомно-водневій енергетиці; $V_2O_5 \cdot nH_2O$ – в якості катодних матеріалів у Li-акумуляторах; конструкційний матеріал для ядерних реакторів	теплообмінники для ядерно-енергетичних систем	в атомному реакторобудуванні для виготовлення захисних оболонок твелів; Sr-Nb-бронзи – в якості кисневого електроду в паливних елементах
Будівництво, силікатна промисловість	V_2O_5 – у виробництві скла	Ta_2O_5 — в спеціальних сортах скла для підвищення його відбивальної здатності	Nb_2O_5 – виробництво спеціального скла

14.8 Біологічна роль та токсикологія

Ванадій має високу біохімічну активність, його солі каталізують окиснення гідроксильних сполук (наприклад, адреналіну, гідроксітірозину тощо). Ванадій є незамінним елементом для водоростей, в яких активує фотосинтез. У невеликих кількостях входить до складу організму людини, більшою мірою міститься у зубах, кістках, жировій тканині. Сполуки ванадію є токсичними. Отруєння можливі, наприклад, в результаті вдихання пилу V_2O_5 (вищі оксиди є більш токсичними, ніж нижчі). Потрапляючи до організму, сполуки ванадію викликають подразнення дихальних шляхів, алергічні реакції, легеневі кровотечі, запаморочення, порушення роботи серця та нирок. Накопичується V у кістковій тканині, менше – у печінці та селезінці.

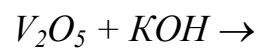
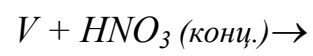
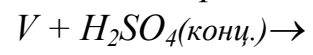
Ніобій виявлений практично у всіх харчових продуктах. У середовищах з рН близьким до рН внутрішнього середовища організму сполуки ніобію є практично нерозчинними, що зумовлює їхню погану всмоктуваність у шлунково-кишковому тракті. Крім крові, відносно велика кількість ніобію накопичується у м'язах, скелеті, печінці, нирках та легенях.

Роль танталу досліджена мало. Відомо, що він практично не всмоктується з шлунково-кишкового тракту, що зумовлено поганою розчинністю у шлунковому соку. Унікальна властивість танталу – його біологічна сумісність. На цій властивості ґрунтується його застосування в медицині – у відновлювальній хірургії (виготовлення протезів, скріплення тканин, нервів тощо).

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте будову атомів d-елементів V групи. Яку електронну конфігурацію мають вони в основному стані?
2. Проаналізуйте характер зміни атомних радіусів, енергій йонізації, спорідненості до електрону та електронегативності в ряду V – Nb.
3. Які ступені окиснення характерні для елементів цієї підгрупи? Наведіть приклади відповідних сполук.
4. Наведіть промислові способи добування ванадію.
5. На конкретних прикладах покажіть, що хімічна активність простих речовин у п'ятій групі зменшується зі зростанням порядкового номера. Чим це викликано?
6. Охарактеризуйте відношення металів V Б групи до води, кислот, лугів та солей. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
7. Як змінюють кислотно-основні та окисно-відновлювальні властивості сполук елементів V групи?
8. Де у промисловості застосовуються сполуки елементів V Б групи?
9. Яке біологічне значення має ванадій та як його сполуки діють на людину?

10. Закінчить рівняння реакцій:



15 d-ЕЛЕМЕНТИ VI Б ГРУПИ

План

- 15.1 Загальна характеристика.
- 15.2 Знаходження у природі.
- 15.3 Фізичні властивості.
- 15.4 Способи добування.
- 15.5 Хімічні властивості.
- 15.6 Сполуки елементів VI Б групи.
- 15.7 Використання.
- 15.8 Біологічна роль та токсикологія.

15.1 Загальна характеристика

До VI Б групи Періодичної системи входять Хром ${}_{24}\text{Cr}$, Молібден ${}_{42}\text{Mo}$, Вольфрам ${}_{74}\text{W}$ та радіоактивний метал Сиборгій ${}_{106}\text{Sg}$.

Виходячи із загальних тенденцій заповнення d -підрівня в групі зверху вниз, можна було б передбачити конфігурацію валентних електронів в основному стані $(n-1)d^4s^2$, що, однак, реалізується лише у випадку Вольфраму. В атомах Хрому та Молібдену спостерігається електронна конфігурація $(n-1)d^5s^1$, завдяки стабілізації напівзаповненого підрівня. Радіуси атомів та іонів зростають при переході від Хрому до Молібдену та практично не змінюються при подальшому переході до Вольфраму (внаслідок лантаноїдного стискання). Незважаючи на це, різниця між властивостями Мо та W більш помітна, ніж для $4d$ -та $5d$ -елементів (Цирконію та Гафнію; Ніобію та Танталу). Значення перших енергій йонізації при переході від Хрому до Вольфраму зростають, як і в елементів V групи.

У різних сполуках хром, молібден та вольфрам проявляють ступені окиснення від -4 до $+6$. Як і в інших групах перехідних елементів, стійкість сполук у вищому ступені окиснення, а також координаційні числа зростають від Хрому до Вольфраму. Зі збільшенням ступеня окиснення зростають кислотні та окиснювальні властивості. Так, хрому гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ проявляє тільки основні, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерні, а H_2CrO_4 – кислотні властивості. Сполуки $\text{Cr}(\text{II})$ – сильні відновники, миттєво окиснюються на повітрі. Для Хрому найбільш характерний ступінь окиснення $+3$. На відміну від сполук Молібдену та Вольфраму у вищому ступені окиснення, сполуки Хрому (IV) є сильними окисниками. Сполуки Мо та W у низьких ступенях окиснення містять зв'язки метал – метал, тобто є кластерами.

15.2 Знаходження у природі

Найбільш розповсюджений у природі Хром. Його вміст у земній корі становить $1,2 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Молібден ($3 \cdot 10^{-4}$ мас.%) та Вольфрам ($1 \cdot 10^{-4}$ мас.%) відносяться до рідкісних та розсіяних металів. Зустрічаються лише у вигляді сполук. Найважливіша промислова сполука Хрому – хромистий залізняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ або $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Рідше зустрічаються інші мінерали – крокотит PbCrO_4 , хромова охра Cr_2O_3 . Із мінералів Молібдену найбільше значення має молібденіт MoS_2 . Найважливіші мінерали Вольфраму – шееліт CaWO_4 та вольфраміт $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$.

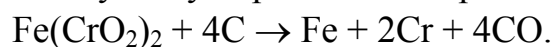
15.3 Фізичні властивості

Хром, молібден та вольфрам – світло-сірі тверді метали. У ряду Cr – Mo – W спостерігається зростання густини (відповідно 7,23; 10,22 та 19,30 г/см³). Вольфрам належить до найбільш важких та тугоплавких металів. Також у цьому ряду спостерігається зростання ентальпії атомізації, температур плавлення та кипіння. Всі метали парамагнітні, добре проводять електричний струм, відрізняються високою твердістю. На їхні механічні властивості дуже впливає наявність домішок. Чисті метали пластичні, а метали, що містять навіть невелику кількість домішок нітрогену та кисню – крихкі та ламкі. Хром технічної чистоти легко

розколюється та розтирається у порошок. Пластичність металів дещо зменшується в групі зверху вниз. Підвищення міцності кристалічної ґратки металів від хрому до вольфраму пояснюється збільшенням ковалентної складової хімічного зв'язку за рахунок взаємодії напівзаповнених атомних $(n-1)d$ -орбіталей.

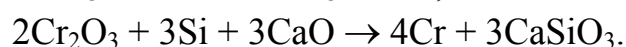
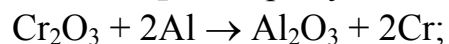
15.4 Способи добування

Для багатьох технічних цілей немає необхідності розділяти залізо та хром. Сплав, що утворюється при відновленні хромистого залізняка в електропечах – **ферохром**, широко використовують у виробництві нержавіючої сталі:



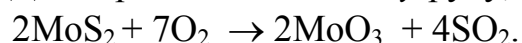
Якщо в якості відновника використовують кремній, то отримують ферохром із низьким вмістом карбону, що йде на виробництво міцних хромових сталей.

Чистий **хром** отримують за реакціями:

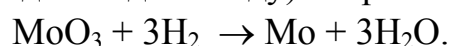


Найчистіший хром отримують у промисловості електролізом концентрованого водного розчину хромового ангідриду у сульфатній кислоті, розчину сульфату хрому (III) чи хромоамонійних галунів. Електролітичний метод дозволяє одержувати тонкі плівки хрому, тому він використовується у гальванопластиці.

Для отримання *молібдену* руду, збагачену методом флотації, випалюють за 900-1000°C:



Молібдену оксид, що утворився, відганяють за температури реакції, додатково очищують сублімацією (або розчиняють у водному розчині аміаку, перекристалізують та знову розкладають до оксиду). Порошок металу отримують відновленням оксиду воднем (1000°C):

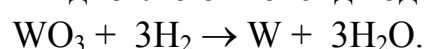


Потім пресують та у дуговій печі в атмосфері інертного газу або переводять у зливки методом порошкової металургії.

Вихідною речовиною для отримання **вольфраму** є оксид WO_3 . Для його одержання руду (шееліт чи вольфраміт), яка попередньо збагачена флотацією в розчинах поверхнево-активних речовин, піддають лужній або кислотній обробці, кінцевим продуктом яких є вольфрамова кислота H_2WO_4 . Останню зневоднюють при 800°C:



а потім відновлюють оксид воднем:



15.5 Хімічні властивості

Відношення до простих речовин.

При помірних температурах всі три метали стійкі на повітрі. Хромовані вироби не темніють на повітрі, що пояснюється утворенням на поверхні тонкої, але дуже міцної захисної оксидної плівки.

При високих температурах хром взаємодіє з киснем: $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$,

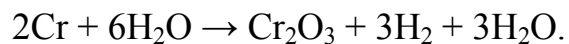
хлором: $2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3$,

сіркою: $2\text{Cr} + \text{S} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3$, а також азотом, кремнієм, бором та деякими металами. На холоді енергійно взаємодіє з фтором.

Молібден та вольфрам окислюються при цьому переважно до ступеня окиснення +6.

Відношення до води.

При температурі 900°C у подрібненому стані метали шостої групи взаємодіють з водяною парою:



Вольфрам та молибден при цьому утворюють оксиди складу EO_2 .

Відношення до кислот.

Хром розчиняється у розбавленій хлоридній і сульфатній кислотах (з утворенням синьо-блакитних розчинів солей Cr(II)). На повітрі блакитне забарвлення змінюється на зелене внаслідок окиснення йонів хрому (II) до хрому (III).

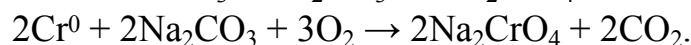
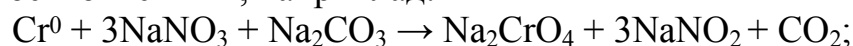
У концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 хром пасивується. Після дії азотної кислоти хром не розчиняється ні в хлоридній, ні в сульфатній кислотах. Однак після тривалого кип'ятіння в хлоридній кислоті починається виділення водню, яке продовжується і в холодних кислотах, бо хром стає активним.

Незважаючи на те, що молибден та вольфрам у ряду напруг стоять лівіше ніж водень, вони подібно до інших перехідних металів не взаємодіють з кислотами-неокиснювачами. Однак суміш концентрованих азотної та плавикової кислот переводить їх у розчин.

На відміну від вольфраму, молибден добре розчиняється і в гарячих концентрованих розчинах нітратної та сульфатної кислот.

Відношення до лугів.

Всі три метали стійкі у лужних розчинах, але реагують із лужними розплавами за наявності окисників, наприклад:

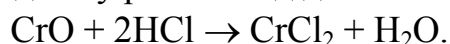


15.6 Сполуки елементів VI Б групи

Для елементів шостої групи відомі бінарні **оксигенвмісні** сполуки зі ступенем окиснення +6 (CrO_3 , MoO_3 , WO_3), +4 (CrO_2 , MoO_2 , WO_2), +3 (тільки Cr_2O_3), а також оксиди зі змішаними ступенями окиснення.

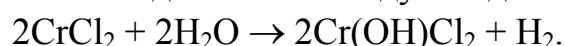
Ступінь окиснення +2

Нижчий оксид складу EO одержаний тільки для хрому. Він має вигляд чорного тугоплавкого порошку, не розчинного у воді. Проявляє основні властивості та повільно переходить у розчин під дією кислот:

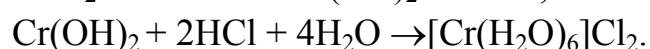
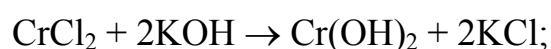


Як й інші сполуки хрому (II), CrO є сильним відновником. В результаті розтирання на повітрі чи нагрівання займається з утворенням Cr_2O_3 .

Сполуки Cr^{2+} – сильні відновники, легко окиснюються киснем повітря, за наявності води є нестійкими. Відновлюють воду з виділенням водню:



Для Cr^{2+} відомі дигаліди CrHal_2 і гідроксид Cr(OH)_2 , останній проявляє основні властивості:

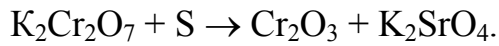


Ступінь окиснення +3

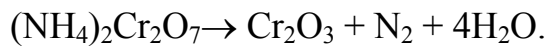
Ступінь окиснення +3 найбільш характерний для хрому, сполуки молибдену (III) є сильними відновниками та вивчені набагато менше, а сполуки вольфраму (III) – практично невідомі.

Cr_2O_3 – хромова охра – темно-зелена порошкоподібна речовина зі структурою корунду. Цікаво, що колір цієї речовини залежить від розміру частинок: великі кристали, які отримують з розплаву, практично чорні, а дуже дрібний порошок, що утворюється при конденсації газової пари, має червоне забарвлення. В результаті нагрівання Cr_2O_3 стає коричневим, але під час охолодження зелене забарвлення повертається. З корундом ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) хрому оксид (III) утворює тверді розчини, які зустрічаються у природі у вигляді мінералу рубіну (до 10% Cr_2O_3), здавна відомого як коштовне каміння.

Cr₂O₃ одержують спалюванням тонкоподрібненого металу, дегідратації гідроксиду, нагріванні хромового ангідриду, спіканням дихроматів із сіркою або вугіллям, наприклад:

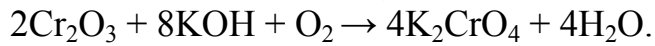
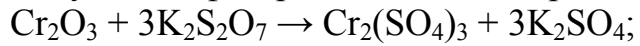


Зручним способом одержання Cr₂O₃ є термічне розкладання амонію дихромату:



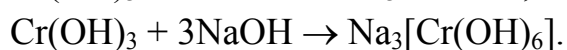
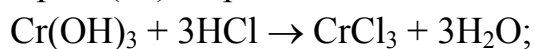
Для перебігу реакції необхідно нагрівання до 200⁰C, після чого реакція йде самовільно із виділенням великої кількості теплоти. Гази, що виділяються, розкидають дрібний порошок Cr₂O₃, утворюючи форму, що нагадує кратер вулкану.

Хрому (III) оксид є найстійкішою сполукою хрому. Має амфотерні властивості, але завдяки високій енергії кристалічної ґратки не реагує не тільки з водою, але із з розчинами кислот і лугів. Амфотерні властивості проявляються при спіканні:

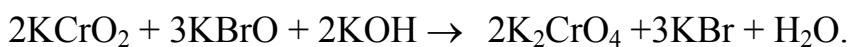
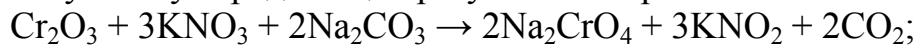


Cr(OH)₃ – сіро-синього кольору осад, який одержують непрямим шляхом: CrCl₃ + 3KOH → Cr(OH)₃↓ + 3KCl.

Хром (III) гідроксид має змінний склад Cr₂O₃·xH₂O, проявляє амфотерні властивості:



У лужному середовищі в результаті нагрівання Cr³⁺ окиснюється у сполуки Cr⁶⁺.



Йони Cr³⁺ завдяки вигідній електронній конфігурації є універсальними комплексоутворювачами.

Солі Cr³⁺ – стійкі сполуки, подібно Al³⁺ утворюють подвійні солі (галуни): K₂SO₄·Cr₂(SO₄)₃·24H₂O або KCr(SO₄)₂·12H₂O.

Ступінь окиснення +4

Оксиди хрому (IV), молібдену (IV), вольфраму (IV). Інертні за відношенням до лугів та води, кислоти-окисники переводять їх у сполуки із вищим ступенем окиснення.

Утворюються діоксиди при розкладанні у відсутності повітря чи відновленні у м'яких умовах сполук E (IV).

Стійкість діоксидів зростає у ряду CrO₂ – MoO₂ – WO₂. Якщо CrO₂ розкладається за температури 400⁰C:



то MoO₂ диспропорціонує за температури, вищій за 1000⁰C на Mo та MoO₃, а WO₂ плавиться за 1270⁰C без розкладання.

Для хрому відомі ще декілька оксидів, що містять атоми металу в різних ступенях окиснення, наприклад, +3 та +6. Ступінь окиснення +5 для елементів шостої групи є нестійким. Також між оксидами EO₂ та EO₃ існує велика кількість проміжних фаз, що утворюють гомологічні ряди оксидів (Mo₄O₁₁, Mo₁₇O₄₇, W₂₀O₅₈ та ін.)

Ступінь окиснення +6

Оксиди хрому (VI), молібдену (VI), вольфраму (VI). CrO₃, хромовий ангідрид має вигляд темно-червоних кристалічних голок, гігроскопічних, отруйних, з сильними окиснювальними властивостями.

CrO₃ відрізняється за властивостями від вищих оксидів молібдену та вольфраму. При розкладанні CrO₃ в інтервалі температур 200-250⁰C відбувається виділення кисню та утворення Cr₂O₃.

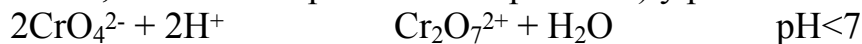
Вищі оксиди елементів шостої групи мають переважно кислотний характер, який

найяскравіше виражений у випадку CrO_3 .

В результаті розчинення у воді CrO_3 утворюється хромова (хроматна) кислота $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$ – *дигідроген тетраоксохромат (VI)*.

Ця кислота у вільному стані не виділена й існує лише у водних розчинах, знаходячись у рівновазі з дихроматною кислотою $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

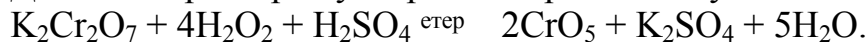
Солі хромової кислоти (хромати, мають жовте забарвлення) і дихромової кислоти (дихромати, мають помаранчеве забарвлення) у розчині знаходяться у стані рівноваги:



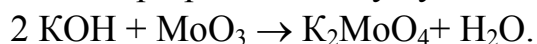
Таким чином, у кислому середовищі переважають $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а в лужному – CrO_4^{2-} . Хромати і дихромати – сильні окисники.

Суміш концентрованої H_2SO_4 і насиченого розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ має назву “хромова суміш” і використовується як сильний окисник для миття хімічного посуду.

Для Cr^{6+} характерне утворення пероксополук:



Оксиди молібдену та вольфраму розчиняються у воді значно гірше, їх кислотний характер виявляється при розчиненні у лугах:



Водні розчини гідратів молібдену та вольфраму є амфотерними сполуками, хоча переважають кислотні властивості. В результаті взаємодії гідратованих оксидів молібдену та вольфраму утворюються розчини, що містять різні оксоаніони (від простих вольфраматів та молібдатів до складних ізополіаніонів).

15.7 Використання

Найголовніші області використання сполук хрому, молібдену та вольфраму наведені у таблиці 15.1.

Таблиця 15.1 – Застосування елементів VI Б групи та їхніх сполук*

Сфера застосування	Хром	Молібден та Вольфрам
1	2	3
Металургія, обробка Металів	хром додають як легуючу домішку в різні сорти сталі (жаростійкі, інструментальні та ін.), які застосовуються для виготовлення лопаток газових турбін і деталей реактивних двигунів. Введення у сталь 13% Cr робить її нержавіючою. При меншому вмісті хрому сталь набуває високої твердості і міцності. Хром входить до складу ніхрому (80% Ni, 20% Cr), який використовують у електронагрівниках. Широко застосовується хромування різних виробів; все більшого практичного значення набувають різні композиційні матеріали, які містять Cr, у тому числі кермети (кераміка + метал), наприклад, матеріал, що містить 72% Cr і 28% Al_2O_3 . Cr_2O_3 використовують як абразив, хромати та дихромати – інгібітори корозії	у якості легуючої добавки до різних сплавів – для жаростійких, стійких до дії агресивних середовищ та механічних навантажень матеріалів (у машинобудуванні, авіації, ракетній техніці тощо); W – електроди для аргонно-дугового зварювання; сплави W – для механічної обробки матеріалів
<i>Продовження таблиці 15.1</i>		
1	2	3
Хімічна промисловість	багато сполук Cr використовують як каталізатори, окиснювачі; сполуки Cr_2O_3 , PbCrO_4 , $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$, ZnCrO_4 є пігментами лаків і фарб	в якості каталізаторів

Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна)	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – протрава у фарбуванні тканин; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – хромовий галун – для дубління шкіри; у якості барвників	в якості пігментів; протрави, сполуки Мо додають у дубильні розчини для покращення якості шкіри; сполуки W – у виробництві вогнестійких, водостійких тканин
Медицина	сплав Со, Мо та Сг («комохром», безпечний для людини) – у відновлювальній хірургії; піколінат хрому входить до складу засобів для схуднення	W – для хірургічного інструменту, сплав Со, Мо та Сг – у відновлювальній хірургії; монокристали вольфраматів – як детектори випромінювань в ядерній медицині
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – гальванічні хром-цинкові елементи	Мо – матеріал для ядерних реакторів; MoO_3 – у літєвих джерелах струму, WO_3 – у високотемпературних паливних елементах; телуриди W та Мо – в термоелектрогенераторах; ^{184}W з ураном-235 – в ядерних ракетних двигунах
Сільське господарство	сполуки - для протравлювання насіння, в якості фунгіцидів	Мо – як мікродобавка – до складу добрив
Будівництво, силікатна промисловість	із сполук хрому виготовляють вогнетривку хромисту цеглу – хромомагnezити (для металургійних печей тощо); у якості барвників	у якості барвників

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

Оксид хрому (IV) використовувався у виробництві елементів пам'яті для комп'ютерів, в побутових радіоелектронних приладах. Тугоплавкість вольфраму та молібдену використовують у лампах розжарювання, кінескопах та інших вакуумних трубках. Молібден використовують у радіотехніці для анодів радіоламп тощо; для очищення інертних газів від кисню, у ювелірній практиці. Вольфраму та молібдену сульфіди застосовуються в якості високотемпературного (до 500 °C) мастила.

15.8 Біологічна роль та токсикологія

Хром — один із біогенних елементів, що входить до складу тканин рослин та тварин. У тварин хром бере участь у обміні ліпідів, білків (входить до складу ферменту трипсину), вуглеводів. Зменшення вмісту хрому в продуктах харчування та крові призводить до уповільнення росту, збільшення холестерину в крові.

У чистому вигляді хром досить токсичний, пил хрому подразнює тканини легень. Сполуки хрому (III) викликають дерматити. Розчинні сполуки хрому також отруйні, особливо сполуки Cr^{6+} (викликають загальнотоксичну дію, онкологічні захворювання). Використання посуду з нержавіючої сталі підвищує рівень хрому в продуктах до 3,5 мг/кг (норма за Cr^{3+} – 0,5 мг/кг). На кожну викурену сигарку припадає 1,4 мкг хрому. Джерелом забруднення харчових продуктів хромом можуть бути стічні води, особливо шкіряних заводів. Малі кількості сполук хрому можуть викликати пошкодження нирок і печінки, а введення великих кількостей хроматів і дихроматів в організм людини викликає смерть.

Доведена роль *молібдену* у тканинному диханні, пуриновому та вуглеводному обміні, активізації роботи антиокисників, у тому числі аскорбінової кислоти, участі у нормальному функціонуванні статевих залоз та вегето-ендокринних реакціях тощо. Молібден входить до складу важливих ферментів, наприклад, тих, що беруть участь у регуляції обміну сечової кислоти. Серед сполук найбільш токсичними є сполуки Мо (IV). Пил молібдену подразнює дихальні шляхи. Захворювання молібденоз нагадує подагру, підвищується утворення сечової кислоти, спостерігаються артрози.

Біологічна роль *вольфраму* невідома. Його сполуки негативно діють на дихальну систему.

Контрольні питання

1. Які ступені окиснення характерні для *d*-елементів VI Б групи? Наведіть по два приклади сполук цих елементів у характерних ступенях окиснення та охарактеризуйте їх.
2. Наведіть способи одержання хрому в промисловості.
3. Які оксиди утворюються при прожарюванні хрому, вольфраму та молібдену на повітрі?
4. Охарактеризуйте відношення хрому, вольфраму та молібдену до кислот, лугів та води.
5. Як змінюються кислотно-основні властивості оксидів у ряду CrO–CrO₃? Наведіть реакції, що доводять амфотерність Cr(OH)₃.
6. Як змінюються кислотні властивості в ряду H₂CrO₄ – H₂WO₄?
7. Чому водні розчини дихромату лужного металу мають кислу реакцію? Як змінюється забарвлення такого розчину при додаванні лугу?
8. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
Cr(NO₃)₃ → Cr(OH)₃ → K₃[Cr(OH)₆] → K₃CrO₃ → Cr(H₂PO₄)₃ → CrPO₄;
Cr₂O₃ → K₂CrO₄ → K₂Cr₂O₇ → Cr₂(SO₄)₃ → K₃[Cr(OH)₆].
9. Закінчіть рівняння відповідних реакцій:
K₂Cr₂O₇ + HCl →
Mo + HNO₃ →
CrO₃ + HCl (конц.) →
Cr₂O₃ + NaNO₃ + NaOH →
Cr + KClO₃ + KOH →
10. Яке промислове значення мають метали VI Б групи?

16 d-ЕЛЕМЕНТИ VII Б ГРУПИ

План

- 16.1 Загальна характеристика.
- 16.2 Знаходження у природі.
- 16.3 Фізичні властивості.
- 16.4 Способи добування.
- 16.5 Хімічні властивості.
- 16.6 Сполуки елементів VII Б групи.
- 16.7 Застосування.
- 16.8 Біологічна роль та токсикологія.

16.1 Загальна характеристика

До елементів VII Б групи належать Манган ${}_{25}\text{Mn}$, Технецій ${}_{43}\text{Tc}$, Реній ${}_{75}\text{Re}$ та Борій ${}_{107}\text{Bh}$. В атомах цих елементів в основному стані внутрішні $(n-1)d$ -електронні оболонки завершені наполовину, що у випадку Mn призводить до підвищення стійкості ступеня окиснення +2.

В елементів VII Б групи дуже мало стабільних ізотопів: у Мангану лише один, у Ренію – два, а Технецій та Борій – радіоактивні елементи, які не мають стабільних ізотопів.

В групі зверху вниз атомні радіуси елементів збільшуються, але не рівномірно. Зміна йонних радіусів має більш складний характер, що пов'язано з можливостями реалізацій різних координаційних чисел та спінових станів. Незначне зростання радіусу при переході від Мангану до Технецію зумовлено формуванням нового електронного шару. При переході від Технецію до Ренію, незважаючи на появу електронів на шостому енергетичному рівні, радіус атома практично не змінюється, що пояснюється стисненням електронних оболонок при заповненні електронами $4f$ -підрівня. Найбільш наочно лантаноїдне стиснення проявляється у значеннях йонних радіусів: йонні радіуси Ренію менші за йонні радіуси Технецію в однакових ступенях окиснення. Це призводить до більшої схожості цих елементів та суттєвим відмінностям від аналогічних сполук Мангану. На це вказують також близькі значення електронегативності для Tc та Re (1,90 за Полінгом).

Очевидна нерівноцінність різних ступенів окиснення елементів: так, для Мангану характерна ступінь окиснення +2 з електронною конфігурацією d^5 , що відповідає максимальній енергії стабілізації кристалічним полем в октаедричному оточенні. У той же час Технецій та Реній у водних розчинах існують переважно у вищих ступенях окиснення. Таким чином, у ряду Mn – Tc – Re стійкість сполук у високих ступенях окиснення збільшується. Наприклад, у випадку Мангану стійкими є оксиди MnO , Mn_3O_4 , MnO_2 та дуже нестабільний Mn_2O_7 . Навпаки, вищі оксиди Технецію та Ренію E_2O_7 , киплять більше 300°C без розкладання. Серед галогенідів цих елементів існують TcCl_6 та ReCl_6 , в той час, як для Мангану доведено існування тільки MnCl_2 . Зменшення сумарних енергій іонізації від Mn до Re полегшує утворення великої кількості зв'язків Технецію та Ренію з іншими елементами, що стабілізує високі ступені окиснення металів.

Напівзаповнена симетрична електронна d^5 -оболонка у випадку Mn, відрізняється підвищеною стійкістю, що пояснює стійкість сполук Mn у ступені окиснення +2 в порівнянні зі сполуками сусідніх елементів $3d$ -металів: Хрому та Феруму в тому ж самому ступені окиснення. У Технеція та Ренія відмінність в енергіях електронних рівнів ns та $(n-1)d$ у порівнянні з Манганом стає менш помітною. Це полегшує їхню участь в окисно-відновних реакціях та призводить до підвищення стійкості вищих ступенів окиснення.

При порівнянні енергій іонізації в групі зверху вниз необхідно відзначити їхню немонотонну зміну. Перша енергія іонізації знижується від Мангану до Технецію внаслідок збільшення розміру атому та послаблення зв'язку валентного електрону технецію з ядром. Але при переході до Ренію, незважаючи на близькі розміри атомів, відбувається помітне підвищення

першої енергії йонізації. Це зумовлено інертністю електронної bs^2 пари, характерної і для інших елементів шостого періоду, що сприяє стійкості металевого Ренію до дії окисників. Завдяки збільшенню енергій йонізації для металів сьомої групи можна очікувати наявність усіх позитивних ступенів окиснення. Такі сполуки дійсно отримані, але їхня стійкість дуже різниться.

Для Мангану найбільш характерні сполуки зі ступенем окиснення **+2, +4, +7**. Разом із тим, існують сполуки зі ступенем окиснення **0, +3, +6**. Для технецію типовими є ступені окиснення **+4, +6, +7**; для ренію – **+6, +7**. Хімія технецію та ренію характеризується легкістю взаємоперетворень сполук з різними ступенями окиснення. У вищому ступені окиснення Манган значно сильніший окисник порівняно з Технецієм(VII) та Ренієм(VII). Завдяки можливості спарювання d -електронів під дією лігандів сильного поля створюються умови для акцептування електронних пар лігандів на звільнені орбіталі центрального атому з утворенням негативних ступенів окиснення -3, -2, -1 у карбонільних та нітрозильних похідних.

В групі зверху вниз зі збільшенням розміру d -орбіталей та підвищенні ступеня їхнього перекриття збільшуються енергії ковалентних зв'язків метал–метал. Це призводить до зростання міцності металічної ґратки, температур плавлення та кипіння, твердості та стійкості до дії зовнішніх факторів. Іншим наслідком цього є намагання Технецію та Ренію зберегти зв'язки метал – метал у хімічних сполуках шляхом утворення кластерів. Нижчі ступені окиснення у цих елементів реалізуються переважно у сполуках з π -акцепторними лігандами CO, CN - тощо.

Для мангану характерні координаційні числа 4 та 6, хоча відомі й сполуки з К.Ч. = 8. В хімії Tc та особливо Re високі координаційні числа зустрічаються частіше, що пояснюється зростанням іонних радіусів.

16.2 Знаходження у природі

За розповсюдженістю метали сьомої групи різко відрізняються один від одного. У той час як Реній належить до рідкісних елементів (у земній корі його $7 \cdot 10^{-8}$ мас.%) та дуже сильно розсіяний, а Технецій взагалі не має стабільних ізотопів, Манган за вмістом у земній корі (0,106 мас.%) займає дванадцяте місце серед усіх елементів та третє місце серед перехідних металів, поступаючись тільки Феруму та Титану. Відомо близько 3500 мінералів *Мангану*, з яких тільки близько десяти мають промислове значення. У первинних відкладаннях Манган зустрічається у силікатах та гранітах (середній вміст 0,06 мас.%). Найбільш важливі вторинні відкладання, які утворені піролюзитом MnO_2 , гаусманітом Mn_3O_4 , родохрозитом $MnCO_3$. При їхньому вивітрюванні відбувається вимивання колоїдних частинок мангану, феруму, алюмінію оксидів у море, де вони відкладаються у вигляді «манганових конкрецій», кульок неправильної форми. У сухому вигляді вони містять до 30% мангану. На дні океанів знаходиться більше 10^{12} т таких конкрецій та щорічно відкладається ще 10^7 т.

Реній власних родовищ не утворює. Він зустрічається в молібденіті, халькопириті та інших мінералах у вигляді аморфних домішок. Також реній концентрується у вугіллі, нафті, бітумах, що є додатковим його джерелом.

Пошуки *Технецію* у природі призвели до його виявлення у молібденіті, залізоніколових метеоритах у кількості 10^{-11} – 10^{-7} мг/кг. Спектрально Tc виявлений на деяких зірках, наприклад, у сузір'ї Цефея.

16.3 Фізичні властивості

Манган, технецій, реній – сріблясто-білі тугоплавкі метали. Температура плавлення різко підвищується від мангану до ренію, який за тугоплавкістю поступається тільки вольфраму. Технецій та реній кристалізуються у компактній гексагональній структурі, з координаційним числом 12. На відміну від них, манган утворює чотири поліморфні кубічні модифікації з послідовністю переходу при підвищенні температури: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$. Фазові переходи між ними супроводжуються збільшенням об'єму. За кімнатної температури стійкою є α -модифікація.

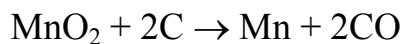
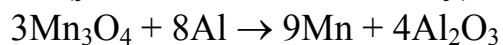
Технецій – досить крихкий метал, однак холодною обробкою та відпалом з нього можна виготовляти стержні, пластини, фольгу, дріт. Чистий реній за кімнатної температури є

пластичним, але має високий модуль пружності, внаслідок цього після механічної обробки його твердість сильно зростає. Густина мангану ($\rho = 7,4 \text{ г/см}^3$) близька до густини заліза, технецій дещо важчий за плумбум, а реній поступається тільки платиновим металам шостого періоду.

16.4 Способи добування

Основна частина мангану (близько 80%) йде на виробництво сталей у вигляді феромарганцю – сплаву з ферумом. Його добувають відновленням суміші піролюзиту та гематиту коксом.

Металічний манган також одержують відновленням його оксидів алюмінієм, коксом або силіцієм (у вигляді силікомангану):



Чистий манган одержують шляхом електролізу водного розчину MnSO_4 .

Технецій отримують опроміненням молібдену нейронами або виділяють з ядерного палива (він складає 6% продуктів поділу урану).

При виплавленні чи окиснювальному випалюванні сульфідних руд *реній*, який міститься у них, окислюється та сублімується у вигляді леткого Re_2O_7 . Його конденсують, переводять у перренат NH_4ReO_4 та отримують метал відновленням останнього воднем. Реній високої чистоти отримують в результаті термічної дисоціації (1100 - 1300°C), наприклад, ReCl_5 , ReOCl_4 .

16.5 Хімічні властивості

Відношення до простих речовин.

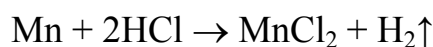
Манган значно активніший, ніж технецій та реній. Дрібний порошок мангану самозаймається на повітрі вже за 450°C, з утворенням Mn_3O_4 . Зливки металу на повітрі покривається оксидом, завдяки чому хімічна активність металу значно знижується. Зливки технецію та ренію практично не окиснюються навіть за нагрівання, але у вигляді порошоків легко згорають за 300-500°C з утворенням легких оксидів E_2O_7 .

В результаті нагрівання манган безпосередньо окиснюється галогенами, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем, кремнієм, причому взаємодія з азотом, фосфором та галогенами супроводжується горінням.

Відношення до води. Сплавлений манган реагує з водою лише під час нагрівання, порошокоподібний – за звичайної температури.

Відношення до кислот.

З розбавленими кислотами, в тому числі й оцтовою, манган реагує повільно з виділенням водню:



Концентровані кислоти – сульфатна та нітратна на холоді пасивують манган, а за нагрівання розчиняють, причому сульфатна відновлюється до SO_2 , а нітратна – до NO .

Технецій та реній у кислотах розчиняються погано, лише у активних окислювальних сумішах («княжа вода» тощо).

Манган легко відновлює йони багатьох металів з розчину їхніх солей.

16.6 Сполуки елементів VII Б групи

Ступінь окиснення +2

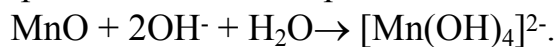
Нижчі оксиди *технецію та ренію* є нестійкими та маловивчені, для цих елементів ступінь окиснення +2 проявляється у комплексних сполуках, наприклад із фосфінами.

MnO – манган (II) оксид, речовина сіро-зеленого кольору, нерозчинна у воді, основного характеру. Одержують за реакцією розкладання карбонату, ацетату чи оксалату, в результаті чого утворюється високодисперсна активна форма оксиду:



Також MnO можна отримати взаємодією Mn з CO₂ за 300⁰C, відновленні інших оксидів Mn, зневоднюванні Mn(OH)₂.

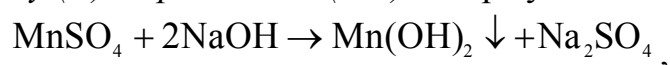
Реакційна здатність оксиду залежить від дисперсності. MnO має переважно основні властивості, легко розчиняється в кислотах з утворенням солей Mn²⁺. Деяка амфотерність спостерігається лише за тривалого кип'ятіння з концентрованими розчинами кислот:



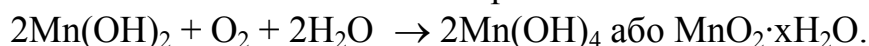
MnO відновлюється активними металами, карбоном, чадним газом.

Манган(II) оксид – сильний відновник.

Мангану (II) гідроксид Mn(OH)₂ одержують непрямим шляхом:



він легко окиснюється киснем повітря:



У сильнолужному середовищі Mn(OH)₂ можна окислити до оксоманганатів (VI) – сполук зеленого кольору.



Взаємодією Mn(OH)₂ з кислотами отримують різні солі. На відміну від гідроксиду, всі вони стійкі до окиснення повітрям, утворюють гідрати, які забарвлені у блідо-рожевий колір.

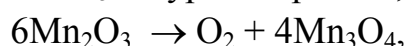
Сильні окиснювачі, наприклад, PbO₂, у кислому середовищі перетворюють Mn²⁺ у MnO₄⁻:



Серед галогенідів мангану найбільш стійкими є саме сполуки зі ступенем окиснення +2. Всі вони мають вигляд безкольорових чи блідо-рожевих кристалічних порошків, добре розчинних у воді та термічностійких.

Ступінь окиснення +3

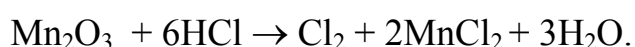
Mn₂O₃ – бурий порошок, при нагріванні до 900⁰C розкладається:



а при зберіганні на повітрі він повільно окиснюється до MnO₂. Mn₂O₃ не взаємодіє з водою, а в кислому середовищі диспропорціонує:



Як і нижчий мангану оксид, він має переважно основний характер, але за певних умов виявляє амфотерні властивості. Окисні властивості проявляє при кип'ятінні з концентрованою хлоридною кислотою:



Мангану(III) гідроксид утворюється у вигляді бурого осаду змінного складу при окисненні мангану(II) гідроксиду киснем повітря, потім він перетворюється у форму оксогідроксиду MnOOH. Має амфотерний характер. Солі Мангану (III) одержують, зазвичай, окисно-відновним шляхом.

Сполуки Мангану (III) – сильні окисники. Серед галогенідів Мангану(III) стійким є фторид.

Хімія Технецію (III) та Ренію (III) у більшості випадків представлена галогенідами та комплексними сполуками.

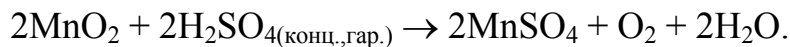
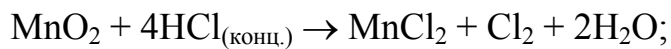
Змішаний оксид Mn₃O₄, зустрічається у природі у вигляді мінералу гаусманіту, містить манган у ступенях окиснення +2 та +3. Відомі й інші перехідні оксиди мангану (наприклад Mn₅O₈).

Ступінь окиснення +4.

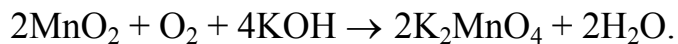
Діоксиди EO₂ відомі для усіх трьох металів. Чорний TcO₂ – найстійкіший оксид Технецію, синьо-чорний ReO₂ – за високих температур диспропорціонує на Re₂O₇ та метал.

Кількість сполук Mn зі ступенем окиснення +4 є невеликою, найстійкішими з них є MnO₂, MnF₄ та комплексні сполуки.

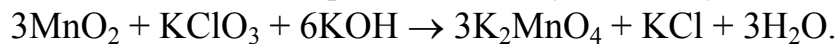
MnO₂ має декілька модифікацій. β-MnO₂ (піролюзит) – чорно-бура тверда речовина, нерозчинна у воді, амфотерного характеру. Як сполука, що містить елемент у проміжному ступені окиснення, має окиснювальні та відновлювальні властивості, але більш характерні окиснювальні:



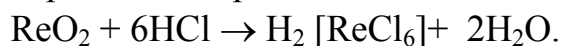
Взаємодія MnO₂ з лугами відбувається лише у концентрованих розчинах та розплавах. В залежності від температури, співвідношення реагентів, наявності окисників та ін. утворюються різні аніонні оксоманганати, які містять манган у різних ступенях окиснення. На повітрі за 350-400°C утворюється K₂MnO₄:



Сильні окисники переводять сполуки Mn⁴⁺ у похідні Mn⁶⁺ або Mn⁷⁺:



У ряду MnO₂ – ReO₂ – TcO₂ термічна стійкість зростає. На відміну від піролюзиту, для технецію та ренію (IV) оксидів окисні властивості не характерні, наприклад, у розчині концентрованої хлоридної кислоти вони утворюють комплекси:



У реакціях ReO₂ та TcO₂ виступають переважно у ролі відновників, мають слабковиражені амфотерні властивості. Прості солі Tc(IV) та Re (IV), незважаючи на стійкість цього ступеня окиснення, практично невідомі.

Гідроксид Mn(OH)₄ – сполука амфотерного характеру, у якій кислотні властивості переважають над основними. Тому можна записати Mn(OH)₄ як H₄MnO₄ (орто-форма) чи H₂MnO₃ (мета-форма).

Амфотерний характер гідратованого MnO₂ проявляється у здатності утворювати оксо- та гідроксоаніони, які називають манганатами (IV) чи манганітами. Серед галогенідів Мангану (IV) стійким є фторид.

Ступінь окиснення +5, +6

Манганати (V) (K₃MnO₄) традиційно називають гіпоманганатами. Гіпоманганати присутні у продуктах високотемпературного термічного розкладання перманганатів чи манганатів:



а також утворюються в результаті окиснення піролюзиту киснем у сильнолужному середовищі. Отримані таким чином солі мають вигляд синьо-зелених кристалів, стійких тільки за відсутності вологи внаслідок легкого диспропорціонування:



Манганати (VI) (K₂MnO₄), які історично називають манганатами, мають, стійкі в лужному середовищі, але у нейтральному і кислому середовищі вони диспропорціують:

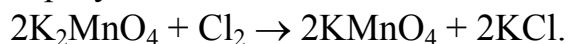


калій манганат калій перманганат

Манганати розкладаються за реакцією:



В результаті дії сильних окисників манганати перетворюються на перманганати:



калій перманганат

Схема MnO₂ → K₂MnO₄ → KMnO₄ лежить в основі одержання KMnO₄.

На відміну від мангану та технецію, виділена реніста кислота H₂ReO₄ та її солі – ренати.

Ступінь окиснення +7.

Всі три метали утворюють оксиди E₂O₇, але Mn₂O₇ значно відрізняється за властивостями від оксидів інших металів сьомої групи. Він є одним із найсильніших окисників, у той час як

Re₂O₇ та Tc₂O₇ окиснювальних властивостей практично не проявляють.

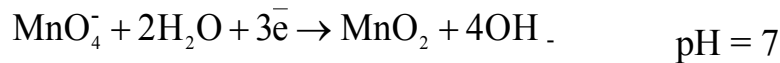
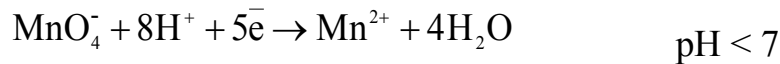
Mn₂O₇ – манган (VII) оксид – буро-червона летка гігроскопічна масляниста рідина, у відбитому світлі здається зеленою з металевим блиском. За температури 5,9⁰C перетворюється у червоні кристали.

Речовина дуже нестійка, вибухає навіть за слабого удару чи нагрівання:



В результаті взаємодії Mn₂O₇ з водою утворюється темно-фіолетовий розчин HMnO₄ – гідроген тетраоксаманганат (VII), перманганатна кислота, яка існує лише у розчині з максимальною концентрацією 20%, є сильною кислотою та сильним окисником.

Найбільше значення має KMnO₄ – калій перманганат – як окисник у лабораторній практиці. Можливі такі напрямки відновлення MnO₄⁻:



За нагрівання відбувається реакція:



Технецієва та ренієва кислоти подібно до марганцевої кислоти – сильні одноосновні кислоти, реагують з активними металами з виділенням водню, а при взаємодії з оксидами, гідроксидами, карбонатами утворюють солі. На відміну від йону перманганату, пертехнати та перренати стійкі у лужних розчинах та характеризуються слабкими окиснювальними властивостями.

16.7 Застосування

Найголовніші галузі використання елементів VII Б наведені у таблиці 16.1. Крім того, зі сплавів Гейслера (Al–Mn) виготовляють дуже сильні постійні магніти. Сплав манганін (12% Mn, 3% Ni, 85 % Cu) має дуже малі температурні коефіцієнти електроопору та інші властивості, цінні для електровимірювальної апаратури. Сплави ренію з вольфрамом, молібденом і танталом широко використовують в електроніці. Також на їх основі виготовляють термопари, що працюють у вакуумі, у відновлювальній атмосфері до 2600⁰c.

Таблиця 16.1 – Застосування елементів VII Б групи та їхніх сполук*

Сфера застосування	Манган	Технецій та Реній
1	2	3
Металургія, обробка металів	у великій кількості манган застосовують як домішку до сталі, оскільки він через велику спорідненість з сіркою, зв'язує її у манган (II) сульфід (MnS), який відходить разом зі шлаком, не потрапляючи в метал. Надлишок мангану залишається у металі, поліпшуючи властивості сталі. Крім сірки, манган зв'язує розчинений у сталі кисень. Манганцевиста сталь (вміст мангану від 0,3 до 14%) застосовується там, де потрібна підвищена стійкість до ударів і стирання (танкова броня, кулькові млини та ін.). Mn входить до складу дюралюмінію – важливого легкого сплаву, латуней, бронз	Re – створення кислотостійких, жароміцних сплавів для авіації, ракетобудування тощо; Re ₂ O ₇ та Tc ₂ O ₇ – для очищення та промислового виробництва металів; пертехнати – ефективні інгібітори корозії металів

Легка промисловість (текстильна, шкіряна)	$KMnO_4$ – для відбілювання льону та вовни; $MnCl_2$ – в якості барвника	
Хімічна промисловість	MnO_2 – каталізатор, $KMnO_4$ – окисник, реагент в аналітичній та органічній хімії	<i>Tc та Re – ефективні каталізатори дегідрогенізації, ізомеризації, крекінгу тощо</i>
Медицина	$KMnO_4$ – антисептик	Сполуки Tc – у діагностиці пухлин головного мозку та патологій кісткової тканини
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	MnO_2 – в електрохімічних елементах (наприклад, сухі карбон-цинкові гальванічні елементи); мангану циклопентадієнілтрикарбоніл (ЦТМ) – виготовлення екологічно чистої антидетонаційної добавки до моторного палива	технецій – у ядерній енергетиці
Сільське господарство	Сполуки Mn – у складі мікродобрих, добавок до корму тварин; мангану етиленбідітіокарбамат – фунгіцид	
Будівництво, силікатна промисловість	MnO_2 – для освітлення скла, складова багатьох емалей та глазурей, у якості пігменту	

* – курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування елемента та його сполук

16.8 Біологічна роль та токсикологія

Манган необхідний для організму мікроелемент, входить до складу багатьох ферментів, бере участь у синтезі вітамінів C, B₁, у процесах фотосинтезу. Впливає на ріст, утворення крові та функції статевих залоз. Вдихання пилу Mn викликає манганоконіоз. Найбільш шкідливий надлишок мангану для центральної нервової системи, у тяжких випадках спостерігається характерний синдром манганового паркінсонізму.

Розчинні сполуки ренію малотоксичні, однак його металевий пил може викликати інтоксикації та захворювання дихальних шляхів.

Шкідливість технецію зумовлена його радіотоксичністю.

Контрольні питання

1. Які ступені окиснення характерні для d-елементів VII Б групи? Наведіть по два приклади сполук цих елементів у характерних ступенях окиснення та охарактеризуйте їх.
2. З чим пов'язана набагато більша стійкість мангану в ступені окиснення +2 порівняно з аналогічними сполуками ванадію та хрому?
3. Наведіть приклади катіонної та аніонної форм сполук мангану (III) та (IV).
4. Напишіть рівняння реакцій, в яких сполуки мангану проявляють а) окиснювальні, б) відновнювальні, в) окисно-відновнювальні властивості. Які сполуки мангану можуть проявляти окисно-відновнювальну двоїстість?
5. Охарактеризуйте відношення Mn, Re, Tc до води, лугів, кислот.
6. Наведіть способи одержання мангану та його найважливіших сполук у промисловості.
7. Проаналізуйте кислото-основні властивості гідроксидів (оксидів) мангану (II, IV, VII).
8. Розгляньте окиснювальні властивості $KMnO_4$ у різних середовищах. Як змінюється забарвлення розчинів у процесі відновлення $KMnO_4$?
9. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $KMnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow KMnO_4$;
 $KMnO_4 \rightarrow MnSO_4 \rightarrow MnCO_3 \rightarrow MnO \rightarrow Na_2MnO_4$.
10. Яке промислове значення та біологічну роль має манган?

17 d–ЕЛЕМЕНТИ VIII Б ГРУПИ

План

- 17.1 Загальна характеристика.
- 17.2 Знаходження у природі.
- 17.3 Фізичні властивості.
- 17.4 Способи добування.
- 17.5 Хімічні властивості простих речовин родини заліза.
- 17.6 Хімічні властивості простих речовин родини платиноїдів.
- 17.7 Сполуки елементів VIII Б групи.
- 17.7 Використання.
- 17.8 Біологічна роль та токсикологія.

17.1 Загальна характеристика

До елементів VIII Б (короткоперіодного варіанту періодичної системи) групи належать Ферум, Рутеній, Осмій, Гасій, Кобальт, Родій, Іридій, Мейтнерій, Нікель, Паладій, Платина та Дармштадій. Елементи п'ятого та шостого періодів (Рутеній, Осмій, Родій, Іридій, Мейтнерій, Паладій, Платина) відносяться до благородних. Часто вони зустрічаються у вигляді сплавів, у яких переважає платина, тому їх прийнято об'єднувати у родину платинових металів (платиноїдів). За безумовної схожості платинових металів хімія деяких з них, наприклад, родію, осмію, паладію суттєво відрізняється. Елементи сьомого періоду – Гасій, Мейтнерій, Дармштадій – радіоактивні, з невеликим періодом напіврозпаду, отримані лише у кількості декількох десятків атомів.

Загальна електронна конфігурація $(n-1)d^5ns^2$ порушується у Рутенію внаслідок переходу електрону. Аналогічні явища відбуваються в атомах Родію, Платини та Паладію, що призводить до повного завершення d -оболонки.

Закономірності зміни властивостей в групі зверху вниз та в періодах зліва направо підпадають під загальні закономірності. Метали тріади феруму (Fe, Ni, Co) мають невеликі атомні радіуси, d -орбіталі відносно невеликого розміру з незначним ступенем перекриття. Вони набагато активніші, ніж метали платинової групи – витісняють водень із розчинів кислот, окиснюються на повітрі. Завдяки відносно невеликому радіусу та високому ступеню перекриття d -орбіталей, платинові метали можна розглядати як найменш активні у хімічному відношенні. З них лише осмій при нагріванні енергійно взаємодіє із киснем, та лише паладій легко взаємодіє із концентрованою нітратною кислотою. Для платинових металів характерне утворення комплексних сполук, стійких гідридів, кластерів. Подібно до інших важких перехідних металів, платиноїди проявляють високі ступені окиснення, навіть до +8 (наприклад, OsO₄). Стійкість сполук з елементом у високих ступенях окиснення зростає в групах зверху вниз. В періоді зліва направо внаслідок збільшення кількості валентних електронів відбувається стабілізація d -підрівня, зниження стійкості високих ступенів окиснення. Так, залізо можна окиснити у лужному розчині до ферату FeO₄²⁻, кобальт та нікель за цих умов окиснюються до +3. Для феруму найхарактернішим є ступінь окиснення +3, для кобальту у водних розчинах +2, у комплексах +3, для нікелю – винятково +2.

Послідовне зменшення атомних та йонних радіусів в періоді зліва направо призводить до поступового зниження максимальних координаційних чисел: 10 – для заліза, 8 – для кобальту, 7 – для нікелю. Важкі аналоги Феруму – Рутеній та Осмій, також рідко мають К.Ч. більші, ніж 6. Для Платини(II) та Паладію(II) найбільш характерні К.Ч.=4. Іншим наслідком зменшення йонних радіусів є деяке зниження значень добутку розчинності гідроксидів E(OH)₂, та, як наслідок, їхніх констант основності при переміщенні по $3d$ -ряду. У тому ж напрямку зростає й ступінь гідролізу солей з однаковими аніонами.

17.2 Знаходження у природі

За розповсюдженістю у природі серед елементів цієї підгрупи безумовним лідером є

Ферум, а точніше його ізотоп ^{56}Fe . За вмістом у земній корі ферум посідає четверте місце (4,1%). Нікель входить до другої десятки ($8 \cdot 10^{-3}$ мас.%), Кобальт – до третьої ($2 \cdot 10^{-3}$ мас.%), а платинові метали відносяться до рідкісних (Ru 10^{-7} , Pt 10^{-7} , Pd $6 \cdot 10^{-8}$, Rh $2 \cdot 10^{-8}$, Os 10^{-8} , Ir $3 \cdot 10^{-10}$ мас.%). У земній корі Ферум представлений головним чином гематитом (червоний залізняк) Fe_2O_3 , лимонітом (бурий залізняк) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сидеритом (шпатовий залізняк) FeCO_3 , ільменітом FeTiO_3 , а також сульфурвмісним мінералом піритом (залізний колчедан) FeS_2 . У цілому відомо близько 300 мінералів феруму. Значна його кількість зосереджена у складі різних силікатів та алюмосилікатів, що складають гірські породи. В результаті вивітрювання яких сполуки Феруму, головним чином феруму(III) оксид та оксогідроксид, потрапляють у кварцовий пісок, глини, ґрунт, надаючи їм жовтувато-коричневого кольору. Іноді залізо зустрічається у вигляді самородків – космічне, метеоритне залізо або залізо земного походження. Найбільші родовища залізних руд: Курська магнітна аномалія, Урал, Керченський півострів, Кривий Ріг.

Кобальт у природі зустрічається головним чином у вигляді сполук з арсеном (смальтиту CoAsS (кобальтовий блиск), але ці мінерали рідкісні та не утворюють самостійних родовищ. Також входить до складу мідно-кобальтово-нікелевих та мідно-кобальтових сульфідних руд; у невеликих кількостях містяться у глинах та сланцях, що утворилися за умови нестачі кисню.

Нікель, подібно до кобальту, має високу спорідненість до арсену та сірки. Ні часто ізоморфний сполукам кобальту, феруму та міді завдяки схожим йонним радіусам. Тому велика кількість нікелю зв'язана у мідно-нікелеві сульфідні руди. Серед сульфідних мінералів найбільше значення має NiS (жовтий нікелевий колчедан), пенталандит $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$, хлоантит NiAs_2 (білий нікелевий колчедан). Іншим важливим джерелом Ni є силікати (гарнієрит $(\text{Ni},\text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). У невеликих кількостях міститься у вкопному вугіллі, нафті.

Платинові метали зустрічаються переважно у самородному вигляді – у вигляді простих речовин, сплавів між собою та іншими благородними металами. У невеликих кількостях входять до складу деяких полісульфідних руд, дуже рідко зустрічаються їхні власні сульфідні мінерали, наприклад, лаурит RuS_2 , PtS . Середній сумарний вміст платинових металів в уральських сульфідних рудах складає 2-5 г у 1т. Великі запаси самородної платини зосереджені у Північно-Американських Андах.

17.3 Фізичні властивості

Залізо – сріблясто-білий, ковкий та тугоплавкий метал густиною $7,91 \text{ г/см}^3$, існує у вигляді чотирьох алотропних форм (α , β , γ , δ , ϵ), кожна з яких має свій діапазон термічної стійкості. За температури нижчій 910°C , стійкою є α -Fe, що має феромагнітні властивості.

Кобальт – сірувато-білий метал, ковкий та тягучий, добре полірується. Існує дві модифікації кобальту – α та β . Со твердіший, ніж сталь, гірше піддається пластичній обробці.

Нікель за зовнішнім виглядом та фізичними властивостями нагадує кобальт. На відміну від заліза та кобальту, він гірше намагнічується та втрачає свої феромагнітні властивості за значно нижчій температури (358°C , тоді як залізо – за 769°C).

Порівняно з металами підгрупи заліза, *платинові метали* дуже тугоплавкі – їх вдається розплавити лише у воднево-кисневому полум'ї. Платиноїди різняться за густиною, тому їх іноді поділяють на легкі (Ru, Rh, Pd) та важкі (Os, Ir, Pt). Найбільш твердим є осмій, платина та паладій є доволі м'якими. Вони легко куються та подібно до золота та срібла витягуються у дріт діаметром до 0,001 мм. За кольором платина нагадує срібло. Платина та паладій здатні поглинати значні кількості водню та деяких інших газів, особливо за кімнатної температури. Поглинутий водень знаходиться у металі в атомарному вигляді, що зумовлює його високу хімічну активність. На цій властивості засноване використання паладію та платини у якості каталізаторів. Найбільшу каталітичну активність мають дрібнодисперсні метали.

17.4 Способи добування



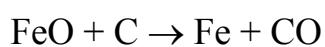
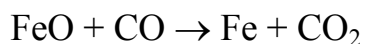
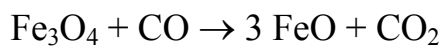
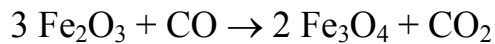
У технічному виробництві в основному потрібне залізо, яке містить $\sim 1,5\%$ карбону (сталь). При відновленні коксом заліза із його руд утворюється сплав, що містить 2-6 % карбону та інші домішки (Mn, Si, P, S) – чавун.

Чавун виплавляють у доменних печах (домнах – рисунок 17.1). Основу цього процесу становлять реакції палива, руди і флюсів, які додають для видалення домішок:

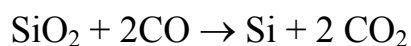
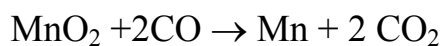
Реакції палива:



Реакції руди:



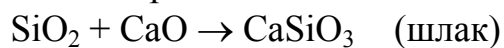
Одночасно відновлюються:



Відновлена маса плавиться, насичується вуглецем з утворенням карбідів феруму, мангану і силіцію.

Реакції флюсів:

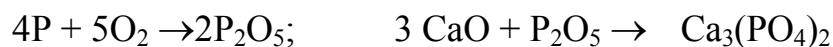
Залежно від домішок у породі, вибирають відповідні добавки (флюси), які утворюють з порожньою породою легкоплавкі сполуки та відходять у вигляді шлаку, наприклад:



Шлак використовують для виробництва бетону, цементу, дешевих сортів скла та ін., щоб виробництво було безвідходним.

Розрізняють декілька сортів чавуну: білий, сірий, ковкий і спеціальний (легований Ni, Cr, Cu, Ti, W, Mo, Al та ін.). Чавун використовують для відливу машинних станин, каналізаційних труб, плит тощо, або переробляють на *сталь* конверторним чи мартенівським способом.

Конверторний спосіб переробки чавуну. У конверторах (грушоподібна ємність) розплавлений чавун продувається повітрям або киснем, при цьому Карбон окиснюється: $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Одночасно окиснюються Mn, Si, P, а також частково Ферум.



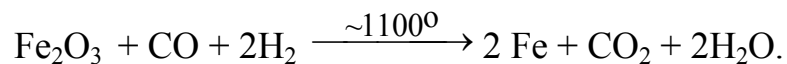
$Ca_3(PO_4)_2$ використовують як добриво.

Процес триває близько 35 хвилин. Одержана таким чином сталь містить менше 0,3 % карбону.

Мартенівський спосіб переробки чавуну. У мартенівській печі чавун плавлять разом зі стальним брухтом і невеликою кількістю руди, що дає можливість виробляти сталь з будь-яким вмістом карбону та сталь вищої якості. Процес плавлення триває близько 10 годин, протягом цього часу роблять аналізи металу, додають легуючі домішки.

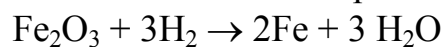
Розрізняють тверді (вміст Карбону 0,3 – 2%) та м'які (менше 0,3% карбону) сталі.

Дефіцитність і велика вартість коксу змушує шукати інші методи одержання заліза. Відомо багато варіантів процесу прямого відновлення залізної руди. Наприклад, пряме відновлення сумішшю CO і H₂:



У цьому випадку одержують губчасте залізо, яке переплавляють в електричних печах, добуваючи сталь (минаючи стадію виділення чавуну).

Чистий Fe можна одержати за реакцією:



Сировиною для добування *кобальту та нікелю* є полісульфідні руди. Руду змішують із сірчаною кислотою, переплавляють у шахтній печі у штейн, який складається із сульфідів феруму, кобальту, нікелю та міді. Це дозволяє відокремити його від силікатів при охолодженні. Отримані сульфідні нагрівають до 1300°C у потоці повітря. Спочатку з киснем реагує феруму сульфід, який перетворюється у шлак додаванням кремнезему. Подальше окиснення призводить до утворення оксидів кобальту та нікелю. Їх переводять у розчин обробленням сульфатної кислотою чи анодним окисненням. Мідь видаляють введенням нікелевого порошку, який відновлює її до простої речовини. Для розділення кобальту та нікелю розчин оброблюють натрію хлоратом або хлором у лужному середовищі, який окислює лише йони кобальту, переводячи їх в осад оксогідроксиду. Нікель залишається у розчині у вигляді солі, яку потім переводять у гідроксид. Оксиди, отримані при розкладанні гідроксидів, відновлюють карбоном.

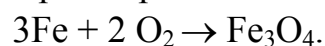
Для отримання більш чистих металів застосовують електролітичне рафінування, яке також дозволяє одержувати платинові метали, що містяться у штейні.

Платину отримують або шляхом механічного відділення її від тієї породи, в якій вона міститься (наприклад, шляхом промивання водою), або шляхом вилучення з породи різними реагентами з наступним виділенням з розчину. Афінаж (отримання благородних металів високої чистоти) *платинових металів* заснований на різній розчинності, реакційній здатності металів. Сировиною є збагачені шлами, що залишилися від мідних та нікелевих виробництв. Для видалення кремнезему та неблагородних металів шлам переплавляють з PbO та деревинним вугіллям. Точну схему афінажу підбирають для конкретної сировини залежно від вмісту в ній різних металів.

17.5 Хімічні властивості простих речовин родини заліза

Відношення до простих речовин.

При нагріванні **залізо** реагує з киснем:

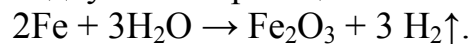


При внесенні в атмосферу *фтору* заліза його поверхня покривається плівкою фториду FeF₃, а порошкоподібне залізо у фторі згорає. При взаємодії заліза із *хлором* утворюється FeCl₃ (слабкі окиснювачі переводять залізо у двовалентний стан, а сильні – у тривалентний). У подрібненому стані Fe із *сіркою* утворює FeS (наявність Сульфуру погіршує властивості сталі). Елементи родини Fe також поглинають *водень*, хоча не в таких значних кількостях, як паладій та платина. Стехіометричні сполуки з *воднем* отримані порівняно нещодавно. *Азот* не реагує із залізом безпосередньо. Азотування сталі проводять тривалою дією аміаку на нагрітий до 500°C метал. Наявність Нітрогену погіршує властивості сталі, але введення його у поверхневий шар сталей виробів (азотування) зміцнює їхню поверхню, особливо надає стійкості до ударів і стирання. З цією ж метою проводять цементування – насичення поверхні карбоном. Нагрівання з достатньою кількістю *вуглецю* дає заліза карбід Fe₃C – цементит. Інші карбіди заліза (Fe₂C) детально не вивчені.

На відміну від заліза, **кобальт та нікель** не кородують навіть при зберіганні у вологому повітрі. Однак дрібнодисперсний порошок кобальту, отриманий розкладанням оксалату, пірофорний – саморозжарюється на повітрі. Під час нагрівання на повітрі стружки металів, вони

спочатку повільно окиснюються, а за температури 1000⁰C згорають з утворенням оксидів NiO та Co₃O₄. За високих температур обидва метали легко реагують з кремнієм, фосфором, вуглецем.

Відношення до води. З водою за звичайних умов **залізо** не реагує. За температури близько 559⁰C відбувається реакція:



За наявності окисника: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ – на вологому повітрі залізо повільно іржавіє з утворенням гідратованого гідроксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

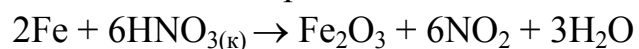
У водному середовищі **Ni та Co** майже не піддаються корозії.

Відношення до кислот.

Залізо легко розчиняється в розбавленій хлоридній та сульфатній кислотах, утворюючи відповідні солі: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$.

Дуже розбавлену нітратну кислоту залізо відновлює до амонію нітрату, а залізо окиснюється до двовалентного стану. В той же час, у розчинах кислот середніх концентрацій при нагріванні залізо окиснюється до солей заліза(III).

Холодні концентровані H_2SO_4 і HNO_3 пасивують залізо.



Димляча сульфатна кислота не розчиняє Fe, тому сульфатну кислоту транспортують у залізних бочках або цистернах, які повинні бути герметично закриті.

У кислотах **кобальт та нікель** розчиняються значно важче, ніж залізо. Розбавлена соляна та сірчана кислоти повільно діють на них з виділенням водню і утворенням двовалентних солей. Концентрована сірчана кислота окиснює метали при нагріванні з виділенням SO_2 , розбавлена азотна кислота легко розчиняє їх за звичайної температури, тоді як концентрована пасивує на холоді обидва метали.

Метали родини заліза стійкі до дії розчинів та розплавів *лугів*, витісняють менш активні метали з розчинів їхніх солей.

17.6 Хімічні властивості простих речовин родини платиноїдів

Загальновідомо, що платинові метали мають низьку хімічну активність, однак їхню інертність часто перебільшують. **Рутеній та осмій** найбільш стійкі до дії кислот – на зливки цих металів не діє навіть «княжа вода» (однак, у сплаві з платиною рутеній повільно розчиняється у ній). На відміну від інших платинових металів, осмій легко реагує із киснем з утворенням леткого оксиду OsO_4 . Активність платинових металів суттєво зростає при подрібненні. Наприклад, подрібнений порошок осмію при слабкому нагріванні взаємодіє з концентрованими нітратною та сульфатною кислотами з утворенням тетраоксиду. Рутеній окислюється до діоксиду. Взаємодія цих металів із галогенами призводить до утворення RuF_6 та OsF_7 ; RuCl_3 , суміші OsCl_3 та OsCl_4 ; OsBr_4 .

Найкращим шляхом переведення рутенію та осмію у розчинний стан є окисне сплавлення з лугами з утворенням рутенатів (VI) Na_2RuO_4 та осматів (VII) Na_5OsO_6 .

Родій та іридій при прожарюванні на повітрі повільно окиснюються. Фторування призводить до утворення пентафторидів, взаємодія із хлором – трихлоридів. У вигляді злиwkів родій та іридій нерозчинні у «княжій воді», але, при дуже тонкому подрібненні чи у складі сплавів із платиною реагують із нею з утворенням хлоридних комплексів. Родій переводиться у розчин за тривалого кип'ятіння з концентрованою сульфатною кислотою. При окисному сплавленні із лугами ці метали утворюють іридати та родати.

Взаємодія **платини** та **паладію** із киснем відбувається у невеликій мірі та зворотно. За температури червоного жару паладій вкривається плівкою червоного оксиду, який при подальшому нагріванні розкладається. При взаємодії із галогенами можливе утворення PdF_4 , PtF_5 , PtF_6 , PtCl_4 , PdF_4 , PdF_4 . Платина та, особливо паладій, стійкі до дії нітратної кислоти, але переходять у розчин при кип'ятінні з «княжою водою». При окисному сплавленні з лугами утворюються платинати та паладати.

17.7 Сполуки елементів VIII Б групи

Таблиця 17.1 – Ступені окиснення елементів VIII Б групи у сполуках*

Елемент	Fe	Co	Ni	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Ступені окиснення	(-2), (-1), 0, +2, +3,(+4), (+5), +6	(-1), 0, (+1), +2, +3, (+4)	(-1), 0, (+1), 2, (+3), (+4)	(-2),0, +2,+3, +4, (+5), +6, +7, +8	(-2),0, +2, +3, +4, (+5), +6, (+7), +8	(-1),0, +1, (+2), +3, (+4), (+5), (+6)	(-1),0, +1, (+2), +3, +4, (+5), (+6)	0, (+1), +2, (+3), (+4)	0, (+1), +2, (+3), +4, (+5), (+6)

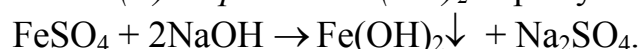
* у дужках наведені нестійкі ступені окиснення

Ступінь окиснення +2

Моноксиди металів родини заліза – кристалічні порошки, характеризуються помітним відхиленням від стехіометричного складу, мають властивості напівпровідників. Феруму(II) оксид (мінерал вюстит) за температури є 300⁰C нестійким, диспропорціонує:



Заліза (II) гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ отримують непрямою реакцією:

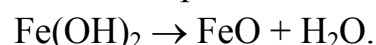


Амфотерні властивості $\text{Fe}(\text{OH})_2$ виражені слабо і лише при дії дуже концентрованих розчинів лугів можна одержати $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, речовину сіро-зеленого кольору.

Сполуки двовалентного заліза на повітрі швидко окиснюються.



За швидкого нагрівання до 200⁰C $\text{Fe}(\text{OH})_2$ розкладається:



Всі сполуки заліза (II) є сильними відновниками, наприклад:



Ступінь окиснення +2 найбільш характерна для *Кобальту*. Кобальту (II) оксид, як і FeO , є нестійким до окиснення, про що свідчить зміна його кольору при зберіганні на повітрі – з оливково-зеленого він стає червоно-коричневим, перетворюючись на Co_3O_4 . Із високою швидкістю цей процес відбувається при нагріванні на повітрі до 600⁰C. Блідо-рожевий осад $\text{Co}(\text{OH})_2$ отримують непрямим шляхом із солей.

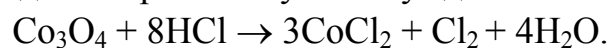
Багато сполук *Нікелю(II)* за властивостями нагадують сполуки кобальту(II). Але нікелю(II) оксид є стійким до окиснення на повітрі навіть за нагрівання. $\text{Ni}(\text{OH})_2$, на відміну від $\text{Co}(\text{OH})_2$, не розчиняється навіть у концентрованих лугах. Для хімії Нікелю(II) практично не характерні відновні властивості.

Ступінь окиснення +2 є стійким для *платиноїдів*, якщо не брати до уваги те, що найбільш стабільними вони є у формі простих речовин. Відомі моноксиди *Платини та Паладію*. Сполуки паладію(II) практично на виявляють відновних властивостей, а комплексні сполуки Платини(II) легко можуть бути відновлені до +4. Прості солі платини(II) є практично невідомими. Хімія *Рутенію та Осмію (II)* також представлена комплексними сполуками.

Оксиди Fe_3O_4 відомі для *Феруму, кобальту, платини*. Вони мають структуру шпінелі, тобто містять іони металів у двох ступенях окиснення: +2 та +3. У вигляді порошку Fe_3O_4 (магнетит) взаємодіє із розчинами кислот, утворюючи солі Fe(II) та F(III),



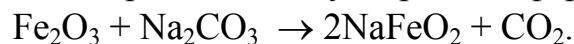
Co_3O_4 , на відміну від магнетиту, хімічно інертний, не реагує з водою та мінеральними кислотами, які розкладають його тільки за тривалого кип'ятіння. Ця реакція є окисно-відновною, що свідчить про більшу окисну здатність іонів Co^{3+} , у порівнянні з Fe^{3+} :



Ступінь окиснення+3

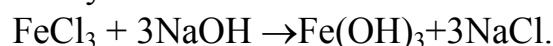
Ця ступінь окиснення найбільш характерна для *Феруму*, незалежно від кислотності середовища.

Ферум(III) оксид зустрічається в природі у вигляді мінералу гематиту зі структурою корунду. Fe_2O_3 розчиняється в кислотах з утворенням солей феруму(III), при сплавленні реагує із лугами та карбонатами з утворенням феритів:



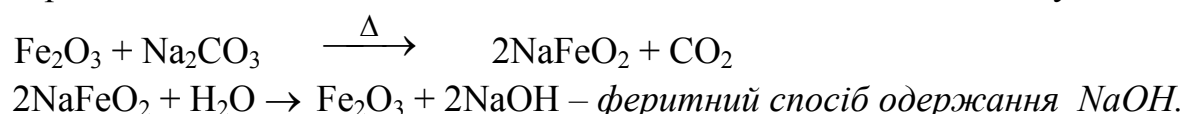
Сильні відновники (водень, монооксид карбону, вуглець) послідовно відновлюють його до магнетиту, вюстититу, і, нарешті, до простої речовини.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ або $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – дуже слабка основа. Утворюється при дії на солі Fe^{3+} водних розчинів лугів:



Термічно розкладається: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

У водних розчинах заліза(III) гідроксид стійкий як до окиснення, так і до відновлення. Амфотерні властивості Fe_2O_3 виявляються лише під час сплавлення з лугами:



Існування кобальту(III) оксиду точно не встановлено. Для *Кобальту (III)* характерна велика кількість комплексних сполук, у той час як прості неорганічні солі є нестійкими. Для Нікелю нещодавно отриманий оксид NiO_2 . Відома незначна кількість сполук *Нікелю (III)*. Гідроксид Ni^{3+} можна одержати при окисненні $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



Гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_3$ термічно розкладається:



Сполуки Ni^{3+} – окисники. Наприклад, при взаємодії з сульфатною кислотою виділяється кисень: $4\text{Ni}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{NiSO}_4 + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Ступінь окиснення +3 є стійкою для *Родію*. *Родію(III) та Іридію(III)* оксиди повільно взаємодіють із кислотами з утворенням солей. Родію(III) оксид, на відміну від іридію (III) оксиду, є термічно стійкими та при сплавленні з карбонатами утворює родати(III). Іридій(III) оксид при нагріванні диспропорціонує на діоксид та іридій. *Рутеній та Осмій (III)* утворюють в основному комплексні сполуки.

Ступінь окиснення +4, +5

Сполуки зі ступенем окиснення +4 є найбільш стійкими для *Осмію та Рутенію*. Осмію діоксид на повітрі легко окиснюється до осмієвого ангідриду; з хлоридною кислотою утворюється $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$; з розплавами лугів – осмати (IV). Рутенію діоксид у кислотах та лугах не розчиняється. Відомий також *Платини та Кобальту діоксиди*.

Стойкими є і сполуки зі ступенем окиснення +4 для *Іридію*. Іридій діоксид є нерозчинним у більшості кислот та лугів; концентрована кислота переводить його у $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$; із розплавами лугів утворюються іридати (IV). Найбільш стійкими є галогенідні комплекси Іридію (IV).

Відома незначна кількість комплексів *Феруму, Родію, Кобальту (IV) та Рутенію, Осмію, Родію, Іридію (V)*. Більш різноманітною є хімія *Паладію(IV)* та особливо *Платини(IV)*. Сполуки Паладію(IV) – сильні окисники. Гідратований Платини оксид, який правильніше записувати у вигляді гідроксокомплексу $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ – амфотерна сполука, реагує з надлишком лугів, розчиняється в хлоридній кислоті.

Ступінь окиснення +6

Серед сполук *Феруму* у його вищих ступенях окиснення стійкими є тільки ферати(VI) – солі фератної кислоти H_2FeO_4 , які утворюються при сплавленні сталевого пилу або Fe_2O_3 з окиснювачами у лужному середовищі:

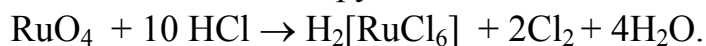


Ферати – сильні окисники, сильніші, ніж перманганати. Фератна кислота у вільному стані не виділена, оскільки вона розкладається:



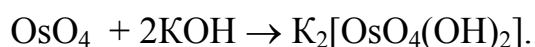
Ступінь окиснення +8

За винятком *тетроксидів Рутенію та Осмію*, всі інші оксиди платинових металів є нестійкими та не мають великого практичного значення. RuO_4 та OsO_4 – легкоплавкі леткі кристалічні речовини із неприємним запахом. OsO_4 повільно взаємодіє з водою, утворюючи розчин перосмієвої кислоти $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Для обох сполук характерні окисні властивості, особливо яскраво виражені у RuO_4 – він реагує навіть із розбавленими розчинами хлоридної кислоти із виділенням хлору:



У випадку із Осмієм ця реакція відбувається лише при взаємодії із концентрованою кислотою.

При взаємодії із лугами RuO_4 відновлюється до рутенатів (IV), а OsO_4 дає перосмати:



17.8 Використання

Крім наведених у таблиці 17.2 сфер застосування елементів VIII Б групи, необхідно виділити ще декілька областей їх використання. Так, Fe_2O_3 та його похідні (ферити) широко використовуються у радіоелектроніці, як магнітні матеріали. Ультрадисперсний порошок магнетиту використовують у якості тонера для лазерних принтерів. Водні розчини заліза хлоридів та сульфатів використовуються в якості коагулянтів для очищення води.

Сплав Ni з Cr (ніхром) використовують для електронагрівальних приладів; монель-метал (сплав Ni з 30% Cu) – для хімічної апаратури. Сплави, що містять 8% Ni та 18% Cr називають неіржавіючими. Часто з чистого нікелю виготовляють предмети домашнього вжитку – посуд. Сплави Ni та Co переважно стійкі до дії агресивних середовищ, тому не забруднюють харчові продукти і можуть застосовуватися для виготовлення обладнання харчової промисловості. Металокерамічні сплави з Co використовують для виготовлення різальних інструментів. Сплави на основі кобальту здатні зберігати магнітні властивості за високих температур.

Платиноїди (особливо Pt та Pd) переважно застосовуються у *ювелірній справі*. Паладій, платина, родій та рутеній використовуються в електротехніці (для виготовлення зносостійких електричних контактів, конденсаторів тощо), для виробництва термопар. Осмій практично не застосовується у промисловості завдяки високій вартості, його щорічне світове виробництво – всього декілька грамів.

17.9 Біологічна роль та токсикологія

Хоча в організмі людини міститься тільки 4г *заліза*, він відіграє дуже важливу роль у процесах переносу кисню тканинам та клітинам, видаленні вуглекислого газу: більша частина заліза в організмі зосереджена у формі гемоглобіну. Інші залізовмісні гемопротеїни – цитохроми, феродоксини – беруть участь у процесах окисного фосфорилування. Біля 13% заліза в організмі знаходиться у вигляді феритину – глобулярного білку, що відіграє роль сховища заліза в організмі.

Вміст заліза у воді більше 1-2 мг/л значно погіршує її органолептичні властивості, викликає у людини алергічні реакції, може стати причиною захворювань крові та печінки (гемохроматоз). Надлишок заліза (200 мг та більше) може викликати токсичну дію. Передозування пригнічує антиоксидантну систему організму, тому вживати препарати Fe здоровим

Таблиця 17.2 – Застосування елементів VIII Б групи та їхніх сполук (курсивом у таблиці виділені найбільш поширені сфери застосування)

Сфера застосування	Ферум	Кобальт та Нікель	Платиноїди
1	3	4	5
Металургія, обробка металів	<i>залізо і його сплави становлять основу сучасної техніки (на частку сплавів Fe доводиться приблизно 95% всієї металевої продукції)</i>	<i>більше половини Co та Ni йде на виробництво сплавів*</i> . Незначна кількість Ni – для покриття інших металів	компоненти понадтвердих та зносостійких сплавів
Хімічна промисловість	чисте залізо – каталізатор багатьох хімічних процесів, безводний FeCl ₃ – каталізатор в органічному синтезі тощо	кобальт, нікель – каталізатори багатьох хімічних процесів, наприклад, гідрогенізації жирів	<i>в якості каталізаторів: сполуки Pt, Pd, Rh – виробництво автомобільних каталізаторів; платино-ренієві сплави – при гідруванні; окисненні NH₃; SO₂; сполуки Rh – гомогенний каталіз; сплави цих металів – для виготовлення стійкого хімічного посуду</i>
Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна)	ферум (III) хлорид, сульфат – у фарбуванні тканин та шкіри	сполуки – в якості барвників	Rh – виготовлення фільтрів для виробництва віскози
Медицина	препарати Fe – для лікування залізодефіцитної анемії	сплави Ni та Co – для виготовлення мед. інструменту, ⁶⁰ Co – для боротьби з раковими захворюваннями; Ni – у протезуванні, титану нікелід – для виготовлення брикет-систем	Препарати Pt – хіміотерапія ракових захворювань; Ir, Pd – кардіостимулятори, зубні протези, мед. інструмент; сплав Pt та Os – у хірургічних імплантатах
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	залізо застосовується в якості аноду в Fe-Ni, Fe-повітряних акумуляторах; ферум(II) сульфід – у високотемпературних Li-Al-акумуляторах	<i>Ni – виробництво лужних акумуляторів; літій кобальтат – в якості високо-ефективного електрода для літійових акумуляторів; ⁶⁰Co – у радіо-ізоотопних джерелах енергії</i>	платина – у нафтохімічному виробництві
Сільське господарство	органічні препарати Fe – для боротьби з хлорозом рослин	сполуки Co – в якості добрив та добавок до корму тварин; нікелю сульфат – фунгіцид	
Будівництво, силікатна промисловість	широко застосовується у будівництві (наприклад, залізобетон)	сполуки Co, Ni – у якості пігментів	сплави Rh – важливі конструкційні сплави при виробництві скла; іридій – для виготовлення мундштуків для видування тугоплавкого скла; Ru, Rh, Os – при отриманні фарб для фарфору

людям не рекомендується. Більш токсичними є двовалентні сполуки заліза. Пил Fe та його оксидів викликає сидероз (різновид захворювання дихальних шляхів – пневмоконіозу).

Кобальт – один з мікроелементів, життєво важливих організму. Він входить до складу вітаміну B12 (кобаламін). Кобальт бере участь у кровотворенні, функціях нервової системи та печінки, ферментативних реакціях. За відсутності кобальту розвивається акобальтоз. Надлишок кобальту для людини шкідливий. У 1960-х роках солі кобальту використовувались деякими пивоварними компаніями для стабілізації піни. Регулярне вживання великої кількості пива

щодня призводило до серйозних захворювань серця та, в окремих випадках, до смерті. Сполуки кобальту негативно діють на щитовидну залозу, викликають дерматози.

Нікель відноситься до мікроелементів, необхідних для нормального розвитку живих організмів. Однак, про його роль у живих організмах відомо небагато. Він бере участь у ферментативних реакціях тварин та рослин. В ХХ столітті було встановлено, що підшлункова залоза багата на нікель. Нікель – основна причина алергії (контактного дерматиту) на метали, що контактують зі шкірою. Нікель може пригнічувати дію адреналіну та знижувати артеріальний тиск. Надлишок Ni викликає вітіліго. Сполуки Ni є канцерогенними.

Рутеній – єдиний платиноїдний метал, який входить до складу живих організмів (за деякими даними – ще й платина). Концентрується в основному в м'язовій тканині. Вищі оксиди Рутенію та Осмію є дуже отруйними. Комплексні сполуки Платини негативно діють на дихальну систему, викликають дерматити. Дія сполук родію до кінця не вивчена, вони є високотоксичними та канцерогенними речовинами; солі родію здатні сильно забарвлювати шкіру людини, негативно діють на центральну нервову систему.

Контрольні питання

1. Які ступені окиснення характерні для заліза, кобальту та нікелю? Наведіть по два приклади сполук цих елементів у характерних ступенях окиснення та охарактеризуйте їх.
2. Які ступені окиснення характерні для платиноїдів? Наведіть по два приклади сполук цих елементів у характерних ступенях окиснення та охарактеризуйте їх.
3. Як взаємодіє залізо, кобальт, нікель із хлоридною, нітратною та сульфатною кислотами? Як ці метали взаємодіють із водою та водними розчинами солей?
4. Охарактеризуйте відношення платиноїдів до води, лугів, кислот.
5. Охарактеризуйте способи одержання заліза та його найважливіших сплавів у промисловості.
6. Закінчить рівняння реакцій:
 $Fe + O_2 + H_2O \rightarrow$
 $Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow$
 $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow$
 $FeCl_3 + KI \rightarrow$
 $Ni(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
 $RuO_4 + HCl \rightarrow$
7. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:
 $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Na_2FeO_4;$
 $Na_2FeO_4 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow NaFeO_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeO;$
 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeS \rightarrow Fe(NO_3)_3.$
8. Розчини заліза(III) хлориду викликають коагуляцію білків, тому раніше їх використовували в якості кровоспинного засобу. На чому заснована їх коагулююча дія?
9. Які властивості платиноїдів та їхніх сполук знайшли застосування у промисловості?
10. Яке промислове значення та біологічну роль мають метали родини заліза?

18 ЕЛЕМЕНТИ III Б ГРУПИ

План

- 18.1 Скандій та рідкісноземельні елементи.
- 18.2 Актиній та актиноїди. Хімія трансуранових елементів.
- 18.3 Застосування елементів III Б групи.
- 18.4 Токсикологія.

18.1 Скандій та рідкісноземельні елементи

Загальна характеристика. У III Б групу, крім Скандію, Ітрію, Лантану та Актинію, входять дві родини f -елементів. У їхніх атомах відбувається заповнення електронами f -підрівня. Так $4f$ -підрівень заповнюється у 14 елементах, що розміщені за Лантаном (Ce – Lu), їх називають $4f$ -елементами, або лантаноїдами (Ln). Аналогічно $5f$ -елементи (Th – Lr) називаються актиноїдами (An). d -метали третьої групи – повні аналоги з електронною конфігурацією $(n-1)d^1ns^2$, мають багато спільного у хімічних властивостях. Хоча формально їх відносять до перехідних металів, у хімічних сполуках з позитивними ступенями окиснення цих елементів d -електрони відсутні та практично не впливають на їхню хімію. Йонний радіус Ітрію дуже близький до радіусів лантаноїдів другої половини $4f$ -ряду. Таким чином, Лантан, Ітрій та 14 лантаноїдів дуже схожі за властивостями, у природі зустрічаються в один і тих самих мінералах, а їхнє розділення є дуже важким завданням. Всі ці 16 елементів прийнято називати *рідкісноземельними (РЗЕ)*.

Перший елемент третьої групи – $3d$ -метал Скандій, завдяки малому атомному радіусу відрізняється від рідкісноземельних елементів, його хімія розглянута окремо.

Актиній та актиноїди є радіоактивними, а наявність частково заповнених $5f$ -орбіталей, що займають суттєвий об'єм у просторі та беруть участь в утворенні зв'язків, робить хімію цих елементів відмінною від хімії більш легких елементів групи.

За властивостями перші шість лантаноїдів близькі до Лантану, а важкі – до Ітрію. Тому іноді у літературі Лантан та перші шість лантаноїдів (Ce – Eu) відносять до церієвої підгрупи, а Ітрій та «важкі» лантаноїди – до ітрієвої підгрупи.

Скандій, Ітрій, Лантан, як і лантаноїди з непарними порядковими номерами, мають небагато ізоотопів: один чи два, тоді як для елементів з парними номерами їхня кількість складає 6, 7. Прометій радіоактивний та взагалі не має стабільних ізоотопів.

Скандій, Ітрій та Лантан – d -елементи – у них починається заповнення d -підрівня. Однак при переході від Лантану до наступного елемента Церію електрони заповнюють $4f$ -рівень, який виявляється енергетично більш стійким. Так, в атомі Церію в незбудженому стані ще зберігається один d -електрон, а, починаючи із Празеодиму, $5d$ -підрівень залишається вакантним, причому кількість електронів у елементах церієвої підгрупи зростає від 1 (Ce) до 7 (Eu). Підвищена стійкість напівзаповненого підрівня призводить до того, що в атома наступного за Європієм елемента Гадолінію зберігається f^7 -конфігурація, а новий електрон переходить на $5d$ -підрівень, як це було у Церію. Починаючи з Тербію, $5d$ -підрівень знову стає вакантним, а кількість f -електронів поступово зростає від 7 до 14 (Yb). В атомі останнього із лантаноїдів – Лютецію Lu електрон знову йде на заповнення $5d$ -підрівня: Гадоліній та Лютецій у незбудженому стані вже не є f -елементами.

Таким чином, друга половина родини лантаноїдів (Tb – Lu) за заповненням електронами f -підрівня ніби повторює першу (Ce – Gd).

У групі зверху вниз атомні та йонні радіуси послідовно зростають. У ряду $4f$ -елементів спостерігається монотонне зменшення йонного, а також орбітального атомного радіуса – внаслідок лантаноїдного стискання.

У групі елементів Sc – Y – La значення перших трьох енергій іонізації послідовно зменшується, що пояснюється віддаленням електронів від ядра в міру зростання атомного радіуса. Така монотонна закономірність характерна для неперехідних елементів. В ряді

$4f$ -елементів спостерігається інша закономірність, немонотонна зміна: максимум відповідає f^0, f^7, f^4 -підрівням, що мають підвищену стійкість.

Для всіх РЗЕ найбільш стійким є ступінь окиснення +3. У лантаноїдів він реалізується шляхом переходу одного f -електрона на d -підрівень з наступною втратою всіх трьох електронів ($5d^1 6s^2$). Інші f -електрони знаходяться під екраном зовнішнього та передзовнішнього шару і тому практично не впливають на хімічні властивості, зумовлюючи схожість цих елементів.

Деякі лантаноїди виявляють ступінь окиснення +4. Це найбільш характерно для тих елементів, які разом із втратою четвертого електрону набувають стійкої електронної конфігурації. Це Церій (Ce^{4+}, f^0), тербій (Tb^{4+}, f^7), рідше – Празеодим, Диспрозій, Гольмій. Для Церію ступінь окиснення +4 найстійкіший. Ступінь окиснення +2 найбільш стійкий для Європію (Eu^{2+}, f^7), Самарію (Sm^{2+}, f^6), Ітербію (Tm^{2+}, f^{13}).

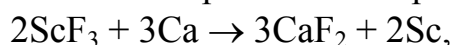
$4f$ -орбіталі практично не беруть участі в утворенні зв'язку, тому що є внутрішніми. Тому лантаноїди утворюють сполуки з переважно іонним типом зв'язку. Лише у випадку Церію, та у деякій мірі Празеодиму, f -орбіталі впливають на хімічні властивості, беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Саме тому в хімії Церію важливу роль мають окисно-відновні перетворення між сполуками у ступенях окиснення +3 та +4, що дуже відрізняє його від інших лантаноїдів.

Атомам РЗЕ у сполуках властиві високі координаційні числа, як правило, від 7 до 12.

Скандій

Скандій – типовий розсіяний елемент, незважаючи на відносно високий вміст у земній корі (0,006 мас.%), він зустрічається переважно у вигляді домішок в пегматитах, танталоніобатах, силікатах, а також у кам'яному вугіллі.

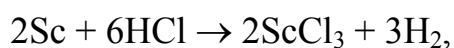
Скандій виділяють із відходів виробництва титану, цирконію, вольфраму, урану. Основне джерело – плав, що утворився при хлорванні титанових шлаків. Його розчиняють у хлоридній кислоті, екстрагують, комплекс руйнують кислотою та осаджують Скандій у вигляді оксалату, який потім розкладають до оксиду. Разом із Скандієм продукт містить велику кількість Цирконію та Торію. Їх відокремлюють, знову переводячи оксиди у солянокислий розчин, з наступною багаторазовою екстракцією. Метал одержують металотермічно в інертній атмосфері:



або аналогічно алюмінію – електролізом розчину оксиду у фторидному комплексі. Світове виробництво скандію лише 50 кг на рік, що пояснює високу ціну на метал – він дорожчий, ніж золото.

У вільному стані скандій – легкий сріблястий метал із характерним жовтим відливом, м'який, легко піддається обробці.

Як й інші метали третьої групи, скандій хімічно активний, при зберіганні на повітрі тьмяніє, вкриваючись плівкою оксиду, реагує зі галогенами, сіркою, вуглецем, азотом. Взаємодіє із кислотами:



повільно розчиняється у концентрованих лугах із виділенням водню та утворенням гідроксоскандинатів $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$.

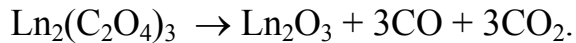
У сполуках скандій проявляє ступінь окиснення +3. Він не має d -електронів та за хімічними властивостями близький до алюмінію та галію. Скандію оксид та гідроксид амфотерні.

Рідкісноземельні елементи

Розповсюдження в природі. Ітрій, Лантан та лантаноїди відносяться до рідкісних елементів, тобто відносно малорозповсюджених (менше 0,01 мас.%). Головні мінерали лантаноїдів: монацит $(\text{Y}, \text{La}, \text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$ та бастнезит $(\text{Y}, \text{La}, \text{Ln})(\text{CO}_3)\text{F}$. Кожен із них містить відразу всі чи практично всі рідкоземельні елементи, враховуючи Ітрій. Завдяки наявності Торію, а також інших радіоактивних елементів, монацитова руда (чорний монацитовий пісок) – радіоактивна. Монацит – основне джерело для виробництва РЗЕ церієвої підгрупи. Джерелом елементів ітрієвої підгрупи є близький за складом мінерал ксенотим – ітрій фосфат та фосфати

інших РЗЕ.

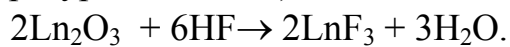
Способи добування. Найважливішими можна вважати два способи переробки монациту: кислотне та лужне розкриття. За першим способом монацит обробляють сульфатною кислотою, потім холодною водою. Відділяють нерозчинний осад, що містить сполуки радію. З розчину, що утворився, додаванням аміаку видаляють осад торій гідроксосульфату. Потім поетапно розділяють розчин РЗЕ елементів: на першому етапі розділяють ітрієву та церієву підгрупи (для цього зручно використовувати різну розчинність подвійних сульфатів). Так, при введенні у розчин насиченого розчину натрій сульфату осаджуються малорозчинні сульфати легких РЗЕ (церієвої підгрупи), а сульфати ітрію та важких РЗЕ залишаються у розчині. Подальше розділення має цілий комплекс різних операцій. Отримані у результаті комплекси індивідуальних РЗЕ обробляють розчином амоній оксалату, які потім розкладають:



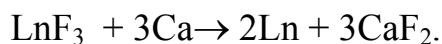
Прості речовини отримують металотермічним шляхом.

Під час відновлення монациту утворюється сплав різних РЗЕ, який називають «мішметал». Його компонентами є церій (50%) та лантан (40%), а також залізо (7%) та інші РЗЕ (3%).

Однак зазвичай руду розділяють на сполуки індивідуальних РЗЕ, які потім відновлюють до металу. У більшості випадків відновлюють не оксид, а фторид лантанноїда. Оксиди спеціально переводять у фториди взаємодією із HF (при температурі 600-700°C) чи амоній біфторидом (при температурі 250-300°C):



В якості відновника зазвичай використовують лантан, кальцій, рідше церій та цирконій:



Розглянутий метод не можна застосувати для отримання європію, самарію, ітерію (вони утворюють при відновленні трифторидів стійкі та леткі дифториди). Їх отримують відновленням оксидів.

Інший метод отримання РЗЕ заснований на електролізі розплавів солей із графітовим анодом та залізним катодом.

Фізичні властивості. РЗЕ – тугоплавкі речовини сріблясто-білого кольору. Празеодим та Неодим мають жовтуватий відтінок. Для всіх РЗЕ характерний поліморфізм. Унікальними є магнітні властивості *4f*-елементів. Більшість з них, за винятком Ітербію та Лютецію, що мають заповнений *f*-підрівень, є парамагнетиками. Для деяких елементів ітрієвої підгрупи при зниженні температури відбувається перехід у феромагнітний стан. Наприклад, Гадоліній стає феромагнетиком вже за температури 20°C.

Хімічні властивості. У формі простих речовин РЗЕ легко вступають у хімічні реакції: відповідно до значень стандартних електродних потенціалів більшість із них за хімічною активністю нагадують магній. Разом з тим, вони менш активні, ніж кальцій. Лантанноїди – сильні відновники.

Взаємодія з простими речовинами:

За підвищеної температури РЗЕ легко окиснюються з утворенням оксидів Ln_2O_3 . Однак є виключення, наприклад, церій утворює оксид CeO_2 , а тербій та празеодим – складні оксидні фази (Pr_6O_{11} , Tb_4O_7). Ітрій, завдяки міцній оксидній плівці, не окиснюється киснем повітря до 1000°C.

В результаті сплавлення з сіркою утворюються сульфіди Ln_2S_3 , а при взаємодії із галогенами – тригалогеніди LnHal_3 . Реакція із воднем відбувається із виділенням теплоти, але для її ініціювання необхідне нагрівання до 400°C. При цьому утворюються сірі порошки EH_2 та EH_3 , які часто є нестехіометричними.

Взаємодією простих речовин можна отримати також фосфіди LnP та карбіди Ln_2C_3 .

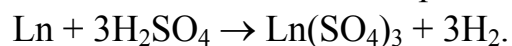
Взаємодія з водою:

РЗЕ при нагріванні витісняють Гідроген із води:



Взаємодія з кислотами:

РЗЕ легко витісняють Гідроген із розбавлених розчинів кислот:



У плавиковій та фосфорній кислотах метали вкриваються захисною плівкою нерозчинних солей.

Взаємодія з лугами:

Із лугами лантаноїди не реагують.

Сполуки рідкісноземельних елементів

На прикладі оксидів та інших бінарних сполук можна спостерігати послаблення основних властивостей при збільшенні радіуса. Найсильніше ця тенденція проявляється при зміні ступеня окиснення, тобто при переході від EuO до Eu_2O_3 , від Ce_2O_3 до CeO_2 .

Ступінь окиснення +2

Серед нижчих оксидів РЗЕ найбільш стійким є EuO . Ця речовина за властивостями нагадує оксиди лужноземельних металів – вона енергійно поглинає з повітря пари води та вуглекислий газ:



Із кислотами EuO утворює солі, із лугами не реагує.

Європій (II) гідроксид відомий лише у формі моногідрату, проявляє основні властивості. Сполуки $\text{Eu}(\text{II})$ нагадують сполуки $\text{Sr}(\text{II})$, однак, на відміну від них їм властиві відновлювальні властивості.

Ступінь окиснення +3

Всі РЗЕ утворюють стійкі оксиди та оксигенвмісні сполуки зі ступенем окиснення +3. Це тугоплавкі порошки, які повільно поглинають із повітря пари води та вуглекислий газ. Отримують їх прожарюванням на повітрі гідроксидів, карбонатів, нітратів за $800-1000^\circ\text{C}$. Гідроксиди та солі Церію за цих умов окиснюються до діоксиду CeO_2 , а аналогічні сполуки Празеодиму та Тербію – до змішаних оксидів (III, IV). Синтез оксидів цих елементів здійснюють відновленням воднем чи розкладанням карбонатів у відновлювальній атмосфері. За хімічними властивостями оксиди РЗЕ нагадують магній оксид.

Гідроксиди $\text{Ln}(\text{OH})_3$ випадають у вигляді аморфного осаду в результаті на водні розчини солей аміаку, амінів чи лугів. Вони проявляють властивості основ середньої сили, подібно до магній гідроксиду.

Якщо солі Скандію, Ітрію, Лантану, йони яких не містять *d*-електронів, не мають кольору, то водні розчини солей багатьох лантаноїдів забарвлені, що пояснюється *f-f*-переходами. Наприклад, солі Празеодиму та Тулію забарвлені у зелений колір, солі Ербію та Ніобію – рожево-фіолетові.

Ступінь окиснення +4

З підвищенням ступеня окиснення від +3 до +4 окиснювальні властивості змінюються на амфотерні. Діоксиди відомі лише для деяких елементів, з них найбільш стійкий CeO_2 – блідо-жовтий порошок, не розчинний у воді та розчинах кислот. Нагріванням з надлишком концентрованої сульфатної кислоти його можна перевести у церій(IV) сульфат. Тривале кип'ятіння у такому розчині призводить до утворення церій(III) сульфату та виділення водню.

Сплавленням CeO_2 з лугами чи оксидами лужних металів можна отримати церати, наприклад, Na_2CeO_3 .

$\text{Ce}(\text{OH})_3$ на повітрі окиснюється до жовтого гідроксиду $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, який має амфотерні властивості.

На відміну від сполук лантаноїдів(III), солі Церію(IV) легше піддаються гідролізу. Вони подібні до сполук *3d*-елементів, наприклад, до ферум(III), за окиснювальними та кислотно-основними властивостями.

18. 2 Актиній та актиноїди. Хімія трансуранових елементів

Загальні властивості. На відміну від лантаноїдів Актиній та всі *5f*-елементи радіоактивні,

тобто не мають стабільних ізотопів. І якщо для Торію та Урану існують ізотопи, період напіврозпаду яких мільярд років, то деякі трансуранові елементи існують лише хвилини. До родини актиноїдів (An) належать 14 елементів, що йдуть за Актинієм (Th – Lr). Іноді актиноїди за аналогією із лантаноїдами розділяють на дві родини *f*-елементів: підгрупу кюрію (Th – Cm) та підгрупу Берклію (Bk – Lr). Елементи, що розміщені у періодичній системі за ураном прийнято називати трансурановими.

В атомах актиноїдів відбувається заповнення електронами *f*-підрівня. Однак у Актинію і наступного за ним Торію електрон заповнює *6d*-орбіталь. Починаючи з Протактинію, відбувається збільшення кількості електронів, досягаючи 14 у Нобелію. Монотонне збільшення кількості *f*-електронів порушується у середині ряду, що пов'язано з підвищеною стійкістю напівзаповненого *f*-ряду. Як спільне із *4f*-елементами, необхідно відзначити великий розмір атому та високі координаційні числа (як правило від 7 до 10; максимально 14). Зміна енергії йонізації та орбітального радіуса підпорядковується тим само закономірностям, що й у лантаноїдів. Однак між ними є принципові розбіжності:

1. Ні один з *5f*-елементів не має стабільних ізотопів. Періоди напіврозпаду в цілому мають тенденцію до різкого зменшення із зростанням порядкового номера.

2. Орбіталі *5f* та *6d* близькі за енергією, переходи електронів між ними відбуваються із великою ймовірністю, тому визначити точно електронну конфігурацію основного складу важко.

3. Електрони *5f* порівняно з *4f* мають більш високу енергію, їх електронні хмари дифузні. Ці орбіталі не є внутрішніми, що особливо помітно у елементів першої половини ряду (у лантаноїдів це мало відношення лише до церію).

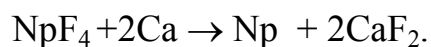
В атомах актиноїдів (Th – Cm) *5f*- та *6d*-орбіталі близькі за енергією, *5f*-орбіталі беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. У цьому вони подібні до *d*-елементів, для них характерні змінні, часто високі ступені окиснення (наприклад, для Нептунію +7), а хімічний зв'язок часто має ковалентний характер. Так, в *5f*-ряду зліва направо із збільшенням кількості *f*-електронів набір можливих ступенів окиснення розширюється: Актиній проявляє ступінь окиснення +3, Торій +4, Протактиній +5, Уран +3, +4, +6 (найстійкіші +4, +6), Нептуній та Плутоній від +3 до +7 (найстійкіші +3, +4, +5). Потім, починаючи з Америцію, число ступенів окиснення скорочується (це пов'язано зі стабілізацією *f*-рівня). Найбільш стійким для цих елементів є ступінь окиснення +3.

В атомах важких актиноїдів (Bk – Lr) *5f*-орбіталі стають внутрішніми та практично не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Ці елементи за властивостями подібні до лантаноїдів. Для них характерний ступінь окиснення +3, хімічний зв'язок у сполуках має переважно йонний характер. Однак їх хімічні властивості мало досліджені, що зумовлено коротким періодом напіврозпаду. Із всієї родини актиноїдів у природі зустрічаються лише Торій та Уран, що знаходяться на початку ряду, всі інші елементи синтезовані штучно. Для актиноїдів характерне актиноїдне стиснення (аналогічно лантаноїдному) – тенденція до зменшення розміру *5f*-електронної оболонки зі зростанням заряду ядра, що призводить до послідовного зменшення йонного радіусу.

Йони актиноїдів у водних розчинах гідролізуються часто із утворенням поліядерних оксогідроксокомплексів. Схильність до гідролізу зростає в ряду Th⁴⁺ – U⁴⁺ – Np⁴⁺ – Pu⁴⁺ із зменшенням йонного радіуса. Для Урану, Нептунію та Плутонію характерне утворення лінійних оксокатіонів AnO₂²⁻.

Необхідно відзначити, що процеси, які протікають у водних розчинах солей актиноїдів, ускладнюються їх високою радіоактивністю, яка призводить до радіолізу води та утворення радикалів •ОН та H₂O₂.

Способи добування. Актиніди утворюють дуже стійкі оксиди та фториди, тому для їхнього виділення необхідні сильні відновники та високі температури. Для отримання міліграмових кількостей відновлюють безводні три- або тетрафториди металевим літієм, кальцієм або барієм:



Грамові кількості актинію, америцію, кюрію, берклію, каліфорнію та ейнштейнію отримані взаємодією оксидів із лантаном чи торієм із наступним очищенням. Ретельне очищення проводять методом йодидного рафінування.

Фізичні властивості. Актиноїди – важкі радіоактивні метали сріблястого кольору. Вони мають унікальні властивості, які не підпорядковуються звичайним теоріям кристалічного стану. Температура плавлення актиноїдів при збільшенні кількості *f*-електронів змінюється нелінійно: зменшується від протактинію до плутонію, потім збільшується від америцію до кюрію. Унікально низьку температуру плавлення мають нептуній та плутоній. Від кюрію до ейнштейнію $T_{\text{пл}}$ знову знижується, а потім зростає до максимуму у фермію. Далі аналогічна картина спостерігається від фермію до лоуренсію.

Для всіх актиноїдів, крім актинію, характерний поліморфізм. Так, плутоній має сім модифікацій, уран, нептуній, каліфорній – по три.

Хімічні властивості простих речовин. Актиноїди дуже сильні відновники, реагують із парами води, киснем, сіркою, галогенами, а у вигляді порошоків – із азотом повітря. Хімія кожного елемента настільки індивідуальна, що раціонально зупинитися на конкретних прикладах окремих представників родин.

Актиній

Вивчення властивостей актинію та його сполук ускладнюється тим, що розпад атомів відбувається із великою швидкістю та супроводжується γ -випромінюванням. У природі актиній у незначних кількостях зустрічається в уранових рудах та мінералах. Синтезують його у міліграмових кількостях бомбардуванням нейронами ядер радію-226.

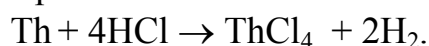
За хімічними властивостями актиній нагадує лантан. У вологому повітрі швидко вкривається плівкою оксиду Ac_2O_3 . Для нього характерний ступінь окиснення +3. Ac^{3+} має слабкі кислотні властивості, у водних розчинах лише незначно гідролізується. Солі актинію не мають кольору.

Торій

За розповсюдженістю у земній корі (0,001 -0,002%) торій наближається до плюмбуму. Основна його кількість міститься у моноциті – фосфаті РЗЕ, звідки його і добувають. Також іноді торій виділяють з продуктів переробки уранових руд. Металевий торій отримують відновленням галогенідів кальцієм або калієм, відновленням діоксида магнієм, а також електролізом розплаву хлориду.

Торій має високу хімічну активність. При взаємодії з киснем та перегрітим водяним паром утворює діоксид, із хлором – тетрахлорид. Реакція із азотом відбувається за 800°C.

Торій повільно розчиняється у розбавлених плавиковій, хлорній, сульфатній кислотах, але пасивується у нітратній кислоті. Для переведення його у розчин найбільш зручною є концентрована HCl :



Для торію найстійкішими є сполуки зі ступенем окиснення +4. ThO_2 – білий тугоплавкий порошок, який переходить у розчин лише під дією нітратної та плавикової кислот чи при сплавленні з пероксидами активних металів. Торій(IV) гідроксид має основні властивості

Солі Торію(IV) не мають забарвлення. Добре розчиняються не тільки у воді, але й у полярних органічних розчинниках, що використовуються для відділення актиноїдів від *d*-елементів.

Протактиній

Невелика кількість протактинію міститься в уранових рудах, він є одним із продуктів радіоактивного розпаду урану. Металевий протактиній одержують бомбардуванням Pa_2O_5 , нагріванням його пентагалогенідів на W, відновленням тетрафториду парами кальцію.

Протактиній – світло-сірий метал, що взаємодіє з концентрованими хлоридною та плавиковою кислотами, але пасивується у концентрованій нітратній кислоті. Під час нагрівання

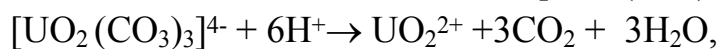
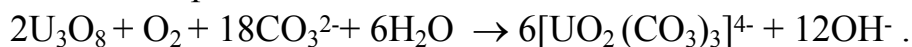
на повітрі протактиній згорає із утворенням Pa_2O_5 , а з хлором – з утворенням PaCl_5 (в результаті гідролізу PaCl_5 одержують гідроксид $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Протактиній розчиняється у суміші сульфатної та плавикової кислот.

Уран

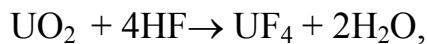
Уран належить до рідкісних та розсіяних елементів, у земній корі його міститься близько $2 \cdot 10^{-4}\%$. Загальні запаси урану на Землі обчислюються мільйонами тон. Відомі близько 200 мінералів урану, більшість з яких відноситься до оксидів змінного складу, а також складних уранатів. Невелика кількість урану міститься у фторапатиті, монациті, деяких глинах та гранітах.

За зовнішнім виглядом уран нагадує сталь: легко кується, прокатується, полірується. Погано проводить тепло та електрику.

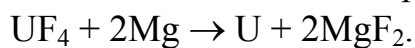
Велике значення в технології урану має уранова смоляна руда, що містить ураніт UO_{2+x} , якому умовно приписують формулу U_3O_8 . Руду вважають багатую, якщо вона містить від 0,5 до 1% U, тому її попередньо збагачують. Потім обробляють натрій карбонатом, при цьому під дією кисню повітря U переходить у розчин у вигляді карбонатного комплексу, який окиснюють підкисленням до pH 3:



потім осаджують уран аміаком у вигляді гідроксиду, із якого при розкладанні у відновлювальній атмосфері отримують діоксид, який перетворюють у тетрафторид:



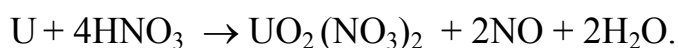
а потім відновлюють металотермічно:



На сучасному етапі для виділення урану використовують також екстракцію та хроматографію.

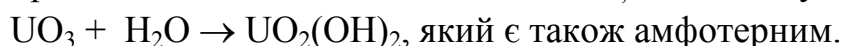
Для урану характерні декілька позитивних ступенів окиснення. Найбільш стійким є ступінь окиснення +6. На повітрі швидко окиснюється, перетворюючись в UO_2 . Взаємодіє в результаті нагрівання з сіркою, вуглецем, азотом, фосфором, бором. Реагує з галогенами, продукт реакції залежить від природи галогену, співвідношення реагентів та температури.

За підвищених температур реагує з водяною парою. Легко розчиняється у нітратній кислоті:

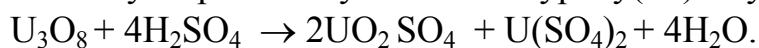


Швидко відбувається реакція із HCl , головним продуктом є уран (IV) хлорид.

UO_2 термічно стійкий при нагріванні у вакуумі. Висока корозійна стійкість дозволяє використовувати його у якості ядерного палива. Отримують діоксид відновленням вищого оксиду UO_3 воднем чи чадним газом. Для UO_2 характерні основні властивості, для UO_3 – амфотерні. UO_3 легко відновлюється до UO_2 , а з водою утворює гідроксид:



Існує також змішаний оксид – U_3O_8 , який без доступу повітря реагує із сильними кислотами із утворенням суміші солей урану(IV) та уранілу:



Сполуки урану(IV) виявляють відновлювальні властивості, сполуки урану(III) – дуже сильні відновники.

Хімія трансуранових елементів

Найбільше вивчені властивості наступних за Ураном елементів: Нептунію, Плутонію та Америцію. Хімія цих елементів значно ближча до хімії *d*-металів, ніж до хімії лантановідів. Це підтверджується різноманітністю ступенів окиснення від 0 до +7.

Для америцію та наступних за ним елементів найбільш стійкими є сполуки зі ступенем окиснення +3. Так, в результаті розчинення металу у розбавленій сульфатній кислоті

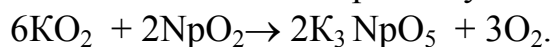
утворюються рожево-червоні розчини, що містять гідратовані йони Am^{3+} . Катіони Плутонію(III) та Нептунію(III) також стійкі у водних розчинах за відсутності окисників. Відновна активність An(III) знижується при переході по *5f*-ряду. Завдяки високому заряду An^{3+} виявляють більшу схильність до гідролізу, сольватації та полімеризації.

Ступінь окиснення +4 характерний для актиноїдів від Торію до Каліфорнію. Найстійкішими є діоксиди та тетрафториди.

Елементи від Протактинію до Америцію існують у формі оксокатіонів AnO_2^+ , які нестійкі та диспропорціонують на AnO_2^{2+} , AnO_2^{2+} та An^{n+} .

Ступінь окиснення +6 Нептуній, Плутоній та Америцій проявляють в оксокатіонах AnO_2^{2+} , які є окисниками. Тому відповідні їм гідроксиди одержують не реакціями обміну, а окисненням нижчих оксидів озоном. Окисна здатність зростає у ряду від Урану до Америцію.

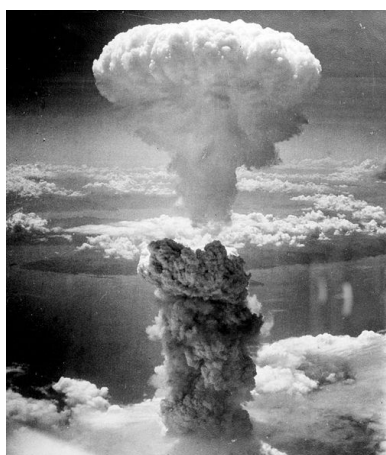
Для Нептунію та Плутонію відомі сполуки зі ступенем окиснення +7. Вони можуть бути отримані окисненням плутоніл-йонів озоном у дуже лужному середовищі або твердофазно з використанням калій надпероксиду:



Стійкість вищих ступенів окиснення у ряду $\text{U} - \text{Np} - \text{Pu} - \text{Am}$ поступово зменшується. Якщо для урану найбільш стійкий ступінь окиснення +6, то для Нептунію +5, для Плутонію +4, для америцію та наступних за ним актиноїдів +3. Також для елементів кінця ряду досліджені сполуки у ступені окиснення +2, наприклад, каліфорній дихлорид. Вивченню хімії елементів, розташованих правіше Каліфорнію, перешкоджає відсутність довгоіснуючих ізотопів.

Мейтнерій, Дармштадій, Рентгеній та ще неназваний елемент із порядковим номером 112 завершують перехідний *6d*-ряд. Останнім часом з'явилися повідомлення про синтез елементів 114, 116, 118. Подальше зростання заряду ядра у певний момент повинно неминуче призвести до порушення стійкості електронних оболонок і, таким чином, до руйнування атома. Це означає існування «критичного значення», тобто завершення періодичної системи. Сучасні гіпотези називають «критичним» заряд атома в інтервалі від 170 до 210.

18.3 Застосування елементів III Б групи



Застосування елементів III Б групи представлено у таблиці 18.1. Змішані оксиди, що містять скандій (відомі під назвою гранати) використовують у лазерній техніці. Люмінофори на основі йодидів лантанію застосовують у галогенових лампах. У ювелірній справі застосовують штучне каміння фіаніт – тверді розчини заміщення $\text{ZrO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$. Додавання церію надає їм жовтого забарвлення, ербію – рожевого, празеодиму – зеленого. У якості ювелірних каменів використовуються також синтетичні гранати, які отримують сплавленням ітрію та феруму оксидів (темно-червоні); гадолінію, скандію та галію (смарагдово-зелені); ітрію та алюмінію (без кольору, імітують діаманти).

Таблиця 18.1 – Застосування скандію, РЗЕ, актинію та актиноїдів

Сфера застосування	Скандій та РЗЕ	Актиній та актиноїди
Металургія, обробка Металів	скандій використовують в якості легируючої домішки до магнієвих та алюмінієвих сплавів; мішметал використовують у металургії в якості розкислювача та легируючої добавки до чавуну та сталі; лантан та інші РЗЕ – в якості відновника у металотермії	торій – в якості легируючої добавки у сплавах магнію із цинком, що використовуються в авіаційній промисловості тощо
Хімічна промисловість	оксиди РЗЕ використовують в якості каталізаторів крекінгу нафти; сполуки Ce(IV) використовують в органічній хімії, наприклад, для окиснення толуолу до бензальдегіду тощо; SmI ₂ – в якості м'якого відновника у органічному синтезі	торій використовують в якості каталізаторів при синтезі органічних сполук, крекінгу нафти
Електротехніка, електроніка	високотемпературні надпровідники містять ітрій та інші лантаноїди; ферити лантаноїдів та сполуки на їхній основі зі структурою гранату – для створення запам'ятовувальних пристроїв, магнітооптичної плівки для електронної промисловості; сполуки на основі сульфатів та оксосульфатів РЗЕ – люмінофори для кольорового телебачення	торовані катода прямого розжарювання – в електронних лампах, а оксидно-торієві – в магнетронах та потужних генераторних лампах
Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії	лантан та інтерметаліди на його основі – перспективні акумулятори водню, у нікельметалгідридних акумуляторах; ізотоп прометію -147 – у потужних атомних батареях, він не дає шкідливого γ -випромінювання	ізотопи U-235 та Pu-239, а також сполуки на їхній основі – у якості ядерного палива; Pu-238 – основа потужних джерел струму. Їхня дія заснована на поглинанні α -частинок, що утворюються при розпаді матеріалом та його розігріванні; каліфорній-252, берилієві сплави, що містять актиній – потужне джерело нейронів
Медицина	РЗЕ не відносять до біметалів, але, маючи велику схожість із кальцієм, вони можуть замінювати його у біосистемах. Тому на основі комплексів РЗЕ створюють лікарські засоби, які регулюють кальцієвий обмін у організмі, наприклад, антикоагулянти крові. Йони РЗЕ мають здатність інгібувати розвиток ракових клітин	каліфорній та його сполуки здатні вбивати ракові клітини; застосовують для діагностики в медицині (нейтронна радіографія); рівноважна суміш ізотопів ²²⁸ Ac— ²²⁸ Ra та ²⁴¹ Am – в якості джерела γ -випромінювання
Будівництво, силікатна промисловість	оксиди додають у шихту для надання скла, фарфору різного забарвлення; при виробництві спеціального скла (кислото-, жаростійкого, поглинаючого УФ-промені); кераміка на основі лантан хроміту LaCrO ₃ має високу термостійкість та йде на виготовлення нагрівальних елементів печей	торій оксид – у виробництві кераміки

Кристали ітрійалюмінієвих гранатів, у яких частина ітрію замінена на атоми неодиму – активні елементи лазерів. Сульфід РЗЕ використовують в якості термоелектричних перетворювачів енергії. На основі ізотопу прометію-147 створені радіоізотопні йонізатори, що забезпечують зняття електростатичних зарядів, які виникають під час обробки волокон та паперу. Із інтерметалідів неодиму та самарію виготовляють дуже потужні постійні магніти. Застосовуються РЗЕ і у текстильній, шкіряній промисловості.

Ізотоп америцію-241 застосовують в якості джерела іонізуючого випромінювання у деяких детекторах диму. Лампи із торієвими електродами мають невеликий початковий потенціал та довго не виходять із ладу. Широке застосування актиноїди, наприклад, плутоній, уран знайшли і в ядерній зброї. Радіоактивні ізотопи дають можливість визначити вік різних об'єктів, наприклад, вік земної кори.

18.4 Токсикологія

Шкідливий вплив РЗЕ на людей спостерігається головним чином в умовах промислового виробництва в результаті інгаляції аерозолів, що викликає зміни у органах дихання, дерматити. Токсична дія РЗЕ зумовлена понад усе їх локалізацією у печінці та порушенням її основних функцій. У працюючих із РЗЕ підгрупи ітрію (вони більш токсичні, ніж сполуки підгрупи Се) спостерігалось зниження рівня гемоглобіну, тромбопенія, сухість та пігментація шкіри та випадіння волосся. Захворюваність значною мірою визначається станом резистентності організму.

Разом із радієм та трансурановими елементами актиній належить до найбільш небезпечних радіоактивних отрут. Особливістю актинію є його здатність до накопичення в скелеті. На початковому етапі отруєння він накопичується у печінці. Протактиній накопичується переважно у нирках та кістках. Біологічний ефект торію також зумовлений йонізуючим випромінюванням (хронічне радіаційне ураження призводить до раку легень та кісток) та хімічною токсичністю. Головним чином накопичується у печінці та селезінці. Торій – малотоксичний елемент, однак деякі його солі мають подразнюючу дію.

Уран діє на всі органи та тканини, є загальнотоксичною отрутою. Уражаюча дія характеризується різко вираженою хімічною токсичністю та радіобіологічним ефектом. Хімічна токсичність залежить від розчинності сполук та способу їх дії. В першу чергу уран та його сполуки порушують функцію нирок.

Плутоній – найбільш отруйний з усіх актиноїдів. Накопичується у легенях, печінці, кістках. Атоми плутонію затримуються в організмі десятками років. Летальна доза плутонію для людини вагою 70 кг приблизно 22 мг.

Контрольні питання

- 1. Поясніть, в чому проявляється схожість та відмінність 3d-, 4f- та 5f-елементів.*
- 2. Назвіть лантанойд, який має найсильніші відновлювальні властивості. Відповідь аргументуйте.*
- 3. Серед лантанойдів ступінь окиснення +2 стійкий для європію. Поясніть цей факт. Запропонуйте методи відновлення європій трихлориду до дихлориду. Напишіть рівняння реакцій. Опишіть властивості гідроксиду європію(II) та запропонуйте метод його синтезу. До гідроксидів яких металів він подібний?*
- 4. Напишіть рівняння основних стадій добування лантанойдів методом лужного розкриття монациту. Монацит обробляють киплячим концентрованим розчином NaOH. До осаду, що утворився, додають хлоридну кислоту, потім нейтралізують розчин до слабокислої реакції (рН 5,8). Яка сполука випадає в осад? Осад відокремлюють, а розчин знову нейтралізують. Потім до розчину додають концентрований розчин натрій сульфату.*
- 5. Напишіть рівняння ядерних реакцій утворення протактинію-231 з урану-235, якщо відомо, що атом урану послідовно піддається α - та β -розпаду.*
- 6. Чи згодні Ви з тим, що хімія урану нагадує хімію елементів 6-ої групи? Мотивуйте свою відповідь.*
- 7. Напишіть рівняння реакції неодиму із хлоридною кислотою.*
- 8. Діхлориди самарію та європію легко утворюються при сплавленні трихлоридів з металами. Напишіть рівняння реакцій.*
- 9. При розчиненні UO_2 та UO_3 у нітратній кислоті утворюється уранілу(VI) нітрат. Напишіть рівняння цих реакцій.*
- 10. Охарактеризуйте промислове значення РЗЕ та актиноїдів.*

19 ЕЛЕМЕНТИ VIII А ГРУПИ

План

- 19.1 Загальна характеристика.
- 19.2 Знаходження у природі.
- 19.3 Фізичні властивості.
- 19.4 Способи добування.
- 19.5 Хімічні властивості та сполуки інертних газів.
- 19.6 Застосування.
- 19.7 Токсикологія.

19.1 Загальна характеристика

Елементи VIII А підгрупи: Гелій ${}^2\text{He}$, Неон ${}^{10}\text{Ne}$, Аргон ${}^{18}\text{Ar}$, Криптон ${}^{36}\text{Kr}$, Ксенон ${}^{54}\text{Xe}$ та Радон ${}^{86}\text{Rn}$ – називають інертними (або благородними) газами. Електронна конфігурація першого представника групи – Гелію – $1s^2$. Атоми інших інертних газів на зовнішньому рівні мають вісім валентних електронів, що відповідає стійкій електронній конфігурації.

Повністю завершена конфігурація зовнішнього електронного шару (у випадку Неону та Гелію) чи наявність октету електронів зумовлює високі значення енергій іонізації атомів інертних газів та, як наслідок, їхню дуже невисоку хімічну активність. Здатність атомів цих елементів вступати у хімічні реакції зростає із збільшенням атомного радіуса, внаслідок послаблення притягання валентних електронів до ядра. Дійсно, при переході в групі зверху вниз послідовно зменшуються значення енергій збудження та енергій іонізації. Енергія іонізації ксенону виявляється меншою за енергію іонізації молекули кисню. На сьогодні отримані істинні хімічні сполуки лише важких інертних газів: криптону, ксенону та радону.

19.2 Знаходження у природі

Гелій – другий (після Гідрогену) елемент за розповсюдженістю у Всесвіті, тоді як маса «земного» Гелію складає лише одну мільйонну маси земної кори. На Сонці значна кількість ядер Гелію утворюється під час ядерних перетворень водню, тому вміст цього елемента у Всесвіті поступово збільшується. Гелій утворюється також при α -розпаді радіонуклідів. Він заповнює порожнечу у радіоактивних гірських породах та мінералах, а звідти потрапляє в атмосферу. У вигляді домішок гелій супроводжує метан. Основним джерелом гелію є природний газ.

Всі інертні гази, головним чином – аргон, містяться у повітрі, що є джерелом їхнього промислового одержання.

Радон – радіоактивний елемент. Найбільш довгоіснуючий ізотоп ${}^{222}\text{Rn}$, що утворюється при α -розпаді ${}^{226}\text{Ra}$, має період напіврозпаду 3,82 доби. Один грам радію-226 за добу виділяє $6,6 \cdot 10^{-4}$ мл радону. У мінералах торію присутня деяка кількість ізотопу ${}^{220}\text{Rn}$ (період напіврозпаду 55,6 с), який раніше називали тороном.

19.3 Фізичні властивості

Всі інертні гази не мають кольору, смаку, запаху, мають низькі температури плавлення та кипіння. Їхні молекули одноатомні та взаємодіють одна з одною лише за рахунок слабких лондоновських сил, що зростають із збільшенням атомного радіуса. У цьому ж ряду зростає також і розчинність у воді. Так, якщо гелій – один з найменш розчинних у воді газів, то розчинність радону за цих же умов у декілька разів вище, ніж розчинність кисню (230 мл/л при 20°C). Гелій має найнижчу температуру кипіння з усіх відомих елементів (-269°C). Він у 7,25 рази легший, ніж повітря.

19.4 Способи добування

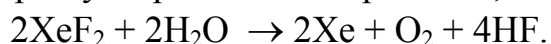
Інертні гази добувають фракційною дистиляцією рідкого повітря, ретельно очищеного від мікрочастинок пилу, вуглекислого газу та водяної пари. На верхніх тарілках збирається більш

летка фракція, що складається із неону та гелію, з якої адсорбцією на активованому вугіллі за температури -203°C виділяють неон. Адсорбційний метод ґрунтується на залежності адсорбційних властивостей газу від його молекулярної маси: чим вона є вищою, тим краще газ адсорбується вугіллям. Оскільки температура кипіння аргону (-186°C) знаходиться між температурами кипіння азоту (-196°C) та кисню (-183°C), аргон (у повітрі його міститься більше, ніж будь-якого іншого інертного газу) збирається у вигляді окремої фракції. На нижніх тарілках конденсується рідина, яка складається переважно з кисню з домішками важких інертних газів: ксенону ($T_{\text{кип}} = -153^{\circ}\text{C}$) та криптону ($T_{\text{кип}} = -108^{\circ}\text{C}$). Її витримують при температурі кипіння кисню -183°C , тим самим розділяючи на газову (кисень) та рідку (суміш криптону та ксенону) фракції. Рідку фракцію розділяють шляхом перегону при температурі -153°C .

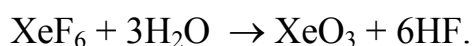
19.5 Хімічні властивості та сполуки інертних газів

Істинні хімічні сполуки отримані лише для криптону, ксенону та радону. Краще за інші досліджена хімія ксенону, тому що сполуки криптону дуже нестійкі, а радон є радіоактивним.

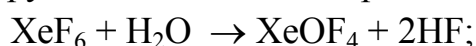
Взаємодія ксенону з фтором призводить до утворення суміші фторидів, в якій в залежності від умов проведення реакції переважають ди-, тетра- чи гексафторид. Ксенону фториди – леткі кристалічні речовини без кольору, мають молекулярну будову, легко гідролізують. Ксенону дифторид утворює нестійкі розчини, які протягом декількох годин розкладаються:



Тетра- та гексафторид є набагато чутливішими до вологи повітря – у разі потрапляння у воду вони миттєво гідролізуються з утворенням XeO_3 :

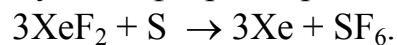


За наявності невеликих кількостей води утворюються оксофториди: XeOF_4 – летка рідина без кольору та XeO_2F_2 – летка кристалічна речовина без кольору:

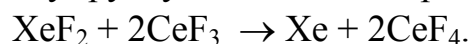


З високим виходом оксофториди отримують за реакцією взаємодії XeF_6 з NaNO_3 .

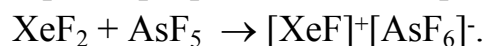
Ксенону фториди – сильні окисники, вони перетворюють солі мангану(II) у перманганати, сірку – у гексафторид, бромати – у пербромати тощо:



На цьому ґрунтується їхнє використання в синтезі вищих фторидів перехідних металів:



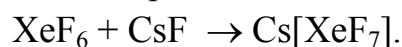
Іншою важливою властивістю ксенону фторидів є їхня здатність виступати як донорами, так й акцепторами фторид-іонів. Донорні властивості послаблюються у ряду $\text{XeF}_2 > \text{XeF}_6 > \text{XeF}_4$:



У деяких випадках можливе заміщення на атом Нітрогену, Хлору чи Карбону. Таким способом отримують ксенонорганічні сполуки.

Взаємодією XeF_2 з надлишком SbF_5 при тиску 3 атм. вдалося отримати темно-зелені кристали, які містять парамагнітний катіон диксенону Xe_2^+ .

Акцепторні властивості послаблюються у ряду $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_2$:



Реакцію проводять у середовищі бору пентафториду. При нагріванні $\text{Cs}[\text{XeF}_7]$ перетворюється у октафтороксенат, стійкий до 430°C :

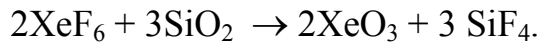


На сьогодні це є найстійкіша сполука ксенону.

Для криптону відомі лише сполуки із фтором зі ступенем окиснення +2. KrF_2 утворюється із простих сполук при температурі рідкого азоту. За стандартних умов він повільно розкладається на фтор та криптон. KrF_2 є більш сильнішим окисником, ніж дифторид ксенону.

Подібно до XeF_2 , він характеризується донорними властивостями.

Кисневі сполуки характерні лише для ксенону. Він утворює два оксиди: XeO_3 та XeO_4 , які дуже нестійкі та легко вибухають. XeO_3 утворюється при гідролізі тетра- чи гексафторидів чи дії гексафторидів на SiO_2 :



У вільному стані це кристали без кольору, добре розчинні у воді. Водні розчини XeO_3 не змінюють забарвлення індикаторів, хоча у присутності лугів утворюються солі ксенонічної кислоти H_2XeO_4 – ксенати.

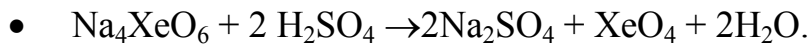
Вдалося отримати лише кислі ксенати лужних металів складу MNXeO_4 , які при додаванні надлишку лугу диспропорціонують:



Так отримують перксенати – солі перксенонічної кислоти H_4XeO_6 . Тверді солі лужних металів витримують нагрівання до 200°C , а у водних розчинах стійкі лише у дуже лужному середовищі, однак і в цих умовах вони дуже гідролізуються. Наприклад, при рН 11–13 переважає йон H_3XeO_6^- , подальше зменшення рН призводить до відновлення до ксенатів:



Дією на перксенати 100% сірчаної кислоти отримують вищий оксид ксенону:



XeO_4 – газ без кольору, самовільно вибухає. Дещо стійкішими є його розчини у донорних розчинниках. Ксенону тетраоксид та перксенати – одні з найсильніших окисників.

19.6 Застосування

Застосування інертних газів та їхніх сполук представлено у таблиці 19.1.

Таблиця 19.1 – Застосування інертних газів

Сфера застосування	Інертні гази
Металургія, обробка металів	<i>аргон</i> (а також <i>гелій</i>) застосовують для створення інертної атмосфери під час зварювальних робіт, різанні металів (75%); аргонем продувають рідку сталь, що забезпечує повне видалення із неї розчинених газів (10%); <i>ксенону фториди</i> використовують для пасивації металів; <i>радон</i> використовують в якості індикатора у визначенні швидкості газових потоків у доменних печах, газопроводах
Електротехніка, електроніка	у напівпровідниковій техніці; <i>гелій</i> використовують як компонент робочого тіла в гелій-неонових лазерах; <i>криптон</i> та <i>ксенон</i> використовують у розрядних трубках; криптон – для виробництва потужних ексимерних лазерів (Kr-F)
Енергетика, атомна енергетика	<i>гелій</i> використовують в якості теплоносія у деяких атомних реакторах; для пошуку витоків у трубопроводах та котлах; для охолодження атомних реакторів. Нуклід ^3He є перспективним паливом для термоядерної енергетики; <i>фториди ксенону та криптону</i> запропоновані в якості окиснювачів ракетного палива
Медицина	<i>ксенон</i> застосовують у рентгеноскопії головного мозку, один з його ізоотопів – під час проведення фізіологічних обстежень легень та серця; наприкінці XX століття розроблено метод застосування ксенону для наркозу та знеболювання; <i>радон</i> застосовують у медицині (радонові ванни); гелій – у дихальних сумішах
Харчова промисловість	гелій зареєстрований в якості харчової добавки E939, аргон – E938, в якості пропелента та пакувального газу

Крім того, *гелій* використовують для наповнення дирижаблів, повітряних кульок, метеорологічних зондів, тому що він безпечніший, ніж водень. Суміш кисню та гелію подають замість повітря водолазам (тому що при використанні повітря азот під тиском розчиняється у крові, викликаючи болючі спазми). Гелій застосовують також для отримання наднизьких температур, необхідних для вивчення надпровідності металів та сплавів, у різних криогенних процесах, а також процесах, пов'язаних із космічними дослідженнями. Рідкий гелій використовується для магнітної надпровідності, яка застосовується для магнітно-резонансної

томографії та ядерного магнітного резонансу. Гелій надає жовтого світіння рекламним лампам.

Аргон застосовують для створення інертної атмосфери у газорідній хроматографії та проведенні деяких хімічних реакцій. В аргонівій атмосфері вирощують монокристали, аргоном заповнюють лампи розжарювання (10%).

При проходженні електричного розряду через *неон* за низького тиску виникає червоне світіння, завдяки чому широке розповсюдження мають неонові лампи. Застосовується неон у кріогенній техніці.

Криптон використовується в якості заповнювача простору між склом у склопакетах для надання їм підвищених теплофізичних та звукоізоляційних властивостей.

Радон як радіоактивний елемент застосовують в еманометрах (прилади, що використовують геологи для дослідження та відкриття радіоактивних руд). Динаміка концентрації радону в підземних водах може застосовуватися для прогнозу землетрусів.

19.7 Токсикологія

Інертні гази не є отруйними. Однак атмосфера із збільшеною концентрацією інертних газів та відповідним зниженням концентрації кисню може викликати задушливу дію на людину, навіть до втрати свідомості та смерті. Відомі випадки загибелі людей при витоці аргону. Вдихання радіоактивного радону може викликати рак.

Інертні гази мають біологічну дію, яка проявляється у наркотичному впливі на організм. За силою цього впливу вони розташовуються у ряду (для порівняння наведені також азот та водень): $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{H}_2 > \text{Ne} > \text{He}$. При цьому ксенон та криптон проявляють наркотичний ефект при нормальному барометричному тиску, аргон – вище 0,2 МПа, азот – вище 0,6 МПа, водень – вище 2,0 МПа. Наркотичний вплив неону та гелію в досліджах не реєструється, тому що під тиском раніше виникають симптоми «нервового синдрому високого тиску».

Доведено, що аргон ефективно діє на різні біологічні процеси (стимулює синтез амінокислот, перетворення білків, проростання насіння), але механізм такого впливу не з'ясований.

Контрольні питання

1. Чому елементи VIII А групи називають інертними газами?
2. Як змінюються фізичні та хімічні властивості простих речовин у ряду від He до Rn.
3. Де у природі містяться інертні гази? Як їх добувають у промисловості?
4. Сполуки якого елемента вивчені краще серед елементів VIII А групи? Наведіть приклади та охарактеризуйте їхні властивості.
5. Напишіть рівняння реакцій ксенону гексафториду із рубідію фторидом, фосфору пентафторидом, водою та розчином повареної солі. Які властивості виявляє ця сполука у кожному випадку?
6. У 2000 році з'явилося повідомлення про одержання першої органічної сполуки ксенону(IV) за реакцією $\text{C}_6\text{F}_5\text{-BF}_2$ із тетрафторидом ксенону (-55°C , CH_2Cl_2). Напишіть рівняння реакції, якщо речовини реагують у співвідношенні 1:1, а єдиним продуктом реакції є тетрафтороборат.
7. У присутності води радону дифторид гідролізується аналогічно ксенону дифториду. Напишіть рівняння реакції.
8. Які сполуки відомі для криптону? Охарактеризуйте їхні властивості.
9. Охарактеризуйте кисневі сполуки ксенону.
10. Де у промисловості застосовуються інертні гази?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Общая и неорганическая химия. Т.1. Теоретические основы химии: Учебник для вузов в 2 томах. Под ред. А.Ф. Воробьева. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. – 371 с.: ил.
2. Загальна та неорганічна хімія. Практикум : навч.посібник для студ.хіміч.і нехіміч.спец. вузів. / М. С. Слободяник, Н. В. Улько, К. М. Бойко, В. М. Самойленко. - К. : "Либідь", 2004. - 336с.
3. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия: Учебник для хим. и химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.: ил.
4. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Учебник для вузов. Перевод с англ. – М.: Химия, 1987, 696 с.: ил.
5. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Задачи по неорганической химии: Учебное пособие для хим.-технол. вузов. – М.: Высш. шк., 1990. – 319 с.; ил.
6. Лидин Р. А., Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П. Общая и неорганическая химия в вопросах: Учебное пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
7. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1986.
8. Глинка Н. Л. Общая химия. –Л.: Химия, 1988.
9. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Вищ. шк., 1975.
10. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. –М.: Высш. шк., 1985.
11. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Вищ. шк., 1998.