

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

М. М. Волобуєв, М. В. Ведь

Хімія елементів: авторський лекційний курс

Харків НТУ «ХПІ» 2025

ББК

УДК 54(075.8)

В 68

Рецензенти *О. І. Кунтий*, д-р техн. наук, проф., професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка»;
В. Л. Чергинець, д-р хім. наук, завідувач лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України

Друкується за рішенням вченої ради
Національного технічного університету «ХП»,
протокол № 9 від 5 липня 2019 р.

В 68 Хімія елементів: авторський лекційний курс / М. М. Волобуєв, М. В. Ведь. – Харків : НТУ «ХП», 2025. – 199 с.

ISBN

Систематизовані та узагальнені найважливіші властивості металів, неметалів і металоїдів відповідно до їх розташування у Періодичній системі; проаналізовані кислотно-основні та окисно-відновні властивості сполук (оксидів, гідроксидів, солей), у різних ступенях окиснення елементів. Особливу увагу приділено простоті викладення матеріалу та використанню сполук у різних сферах виробництва та побуті. Логіку хімічних взаємодій систематизовано і надано у вигляді наочних схем.

Розраховано на викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів спеціальностей 161 – «Хімічні технології та інженерія», 162 – «Біотехнології та біоінженерія», 181 – «Харчові технології», 183 – «Технології захисту навколишнього середовища», 185 – «Нафтогазова інженерія та технології».

УДК 54(075.8)

© Волобуєв М.М., Ведь М.В., 2025

ISBN

© Підручник НТУ «ХП»

Передмова

Шановний студенте!

У тебе в руках не дуже товста, але вельми корисна книга – авторський курс лекцій, підготовлений на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ «ХП». Оди з авторів, Ведь Марина Віталіївна, випускниця цього вишу, а нині – доктор технічних наук, професор. Інший автор, кандидат хімічних наук, доцент Волобуєв Максим Миколайович, закінчив Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, проте 20 років викладає хімію у НТУ «ХП».

Це твій путівник у захоплюючий, але досить складний світ неорганічної хімії, яка надає можливість ознайомитись із властивостями елементів періодичної системи та їх сполук. Без системних уявлень про причини хімічної взаємодії об'єктів оточуючого матеріального світу на різних рівнях його організації з тими або іншими речовинами, їх поведінки в умовах експлуатації неможливими виявляються розв'язання жодної побутової або технічної задачі, реалізація технологічних процесів, вирішення проблем надійності та сталого розвитку.

Автори систематизували та узагальнили найважливіші властивості металів, неметалів і металоїдів відповідно до їх розташування у Періодичній системі; проаналізували кислотно-основні та окисно-відновні властивості сполук (оксидів, гідроксидів, солей), у різних ступенях окиснення елементів. Особливу увагу приділено простоті викладення матеріалу: іноді доводилося поступатися повнотою на користь ясності. Родзинкою навчального посібника є досить стисла інформація щодо використання сполук у різних сферах виробництва та побуті.

В цьому навчальному посібнику навіть той студент, який віддає перевагу математиці, знайде для себе сторінки, на яких логіку хімічних взаємодій систематизовано і надано у вигляді наочних схем.

Об'єм матеріалу цього видання відповідає стандартному курсу неорганічної хімії, що викладається студентам хіміко-технологічних спеціальностей НТУ «ХП».

1. s^1 -елементи

1.1. Загальні положення

Електронна будова атомів цієї групи (ns^1) вказує на те, що всі елементи мають проявляти єдиний ступінь окиснення +1 і при цьому бути металами. Однак для s^1 -елементів є ряд особливостей у ході залежності властивостей сполук елементів від порядкового номера. Елемент другого періоду за властивостями завжди суттєво відрізняється від інших елементів своєї групи. Це пов'язано з відносно малим розміром атома і наявністю на внутрішньому рівні лише двох електронів, які майже не екранують зовнішній рівень від ядра. Тому сполуки Li помітно відрізняються за властивостями від сполук Na.

В свою чергу елемент 3-го періоду відрізняється від більш важких аналогів тим, що в нього немає внутрішнього заповненого d -підрівня, хоча є такий вакантний $3d$ -підрівень (це відрізняє його від елемента 2-го періоду). Тому автори багатьох підручників виділяють у групі три частини:

1. елемент 2-го періоду;
2. елемент 3-го періоду;
3. всі інші елементи.

Тим не менш, сполуки s^1 -елементів найбільш схожі за хімічними властивостями з усіх елементів Періодичної системи. Дещо випадає з цього ряду Li, який проявляє діагональну схожість з Mg.

Хімічна активність елементів, що мають назву **лужних металів**, зростає від Li до Cs відповідно до збільшення розміру атома. Однак найменший електродний потенціал у водних розчинах має літій, потенціал іонізації якого є найбільшим (табл. 1.1). Це пояснюють високою енергією гідратації маленького іону Li^+ (міцний зв'язок з молекулами води). У органічних розчинниках, а також у розплавах солей, літій серед лужних металів має найменший за модулем електродний потенціал відповідно до нижчої активності.

Таблиця 1.1 – Кількісні характеристики активності s^1 -елементів

	Li	Na	K	Rb	Cs
I , eV	5,32	5,14	4,34	4,18	3,89
$E^\circ(\text{M}^+/\text{M})$, В	-3,1	-2,7	-2,9	-2,9	-2,9

Однозарядні іони лужних металів не мають непарних електронів, тому відповідні солі безбарвні, якщо не забарвлений аніон.

Легкість збудження атомів використовують у простому способі якісного визначення присутності сполук лужних металів. Енергії газового паливника вже достатньо для активації електронного переходу $ns \rightarrow np$, тому полум'я набуває характерного забарвлення (табл. 1.2):

Таблиця 1.2 – Забарвлення полум'я сполуками лужних металів

Метал	Забарвлення полум'я
Li	карміново-червоний
Na	жовтий
K	фіолетовий
Rb	червоний
Cs	блакитний

Саме завдяки характерним лініям у спектрі були відкриті та одержали свої назви рубідій (лат. rubidium – червоний) та цезій (лат. caesius – блакитний).

Натрій та цезій мають по одному стабільному ізотопу, літій – два. Однак найбільший інтерес мають ізотопи калію і рубідію. Так, для їх ізотопів характерні ядерні реакції:



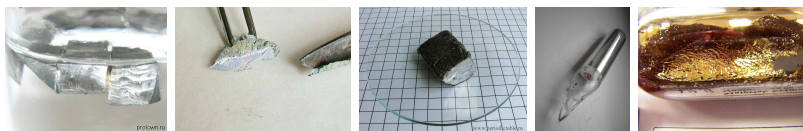
Період напіврозпаду ізотопів складає, відповідно, $1,3 \cdot 10^9$ і $5,0 \cdot 10^{10}$ років, що дозволяє визначити вік мінералу, виходячи зі співвідношення, наприклад, калію і аргону в них.

Найбільш стабільний ізотоп францію має період напіврозпаду 21 хвилину, тому хімія цього елемента вивчена недостатньо.

За вмістом у земній корі натрій і калій відносять до розповсюджених ($\approx 2,5\%$); інші елементи є рідкими, а Rb і Cs ще й розсіяні.

1.2. Прості речовини

Прості речовини (рис. 1.1) є сріблясто-білими (Cs – золотистий) металами з доволі високою електричною та тепловою провідністю. Це легкі речовини, причому літій – найбільш легка тверда речовина ($\rho = 0,54 \text{ г/см}^3$) при нормальних умовах. М'якість металів (легко ріжуться ножом) і низькі температури плавлення вказують на слабкість зв'язків у кристалічній решітці металу, а це, в свою чергу, пояснює високу активність металів.



Li

Na

K

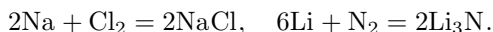
Rb

Cs

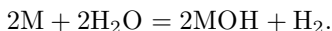
Рисунок 1.1 – Зовнішній вигляд лужних металів

Схеми взаємодії s^1 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 1.2 і рис. 1.3.

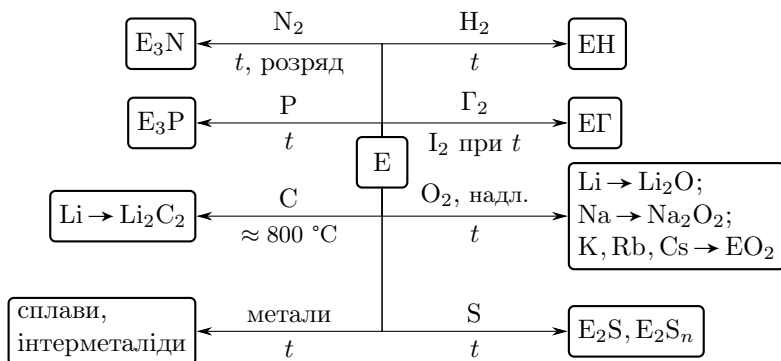
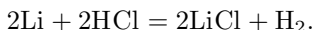
На повітрі (особливо вологому) метали швидко вкриваються рихлими продуктами окиснення. Метали реагують з більшістю простих речовин-окисників, причому металічний літій відрізняється від інших елементів тим, що він за звичайних умов взаємодіє з азотом:



З водою метали взаємодіють легко (літій – повільніше):



Ще легше реагують з кислотами, при цьому калій загоряється, а рубідій та цезій – вибухають:

Рисунок 1.2 – Схема взаємодії s^1 -елементів з простими речовинами

Цікавою особливістю елементів є здатність розчинятися у рідкому амоніаку з утворенням розчинів, які мають практично металічну провідність. В таких розчинах відбувається дисоціація за рівнянням



Крім того, лужні метали, особливо натрій, утворюють інтерметалічні сполуки, наприклад амальгами.

Робота з лужними металами вимагає великої акуратності. Зокрема невикористані шматочки металів потребують утилізації в етиловому спирті:

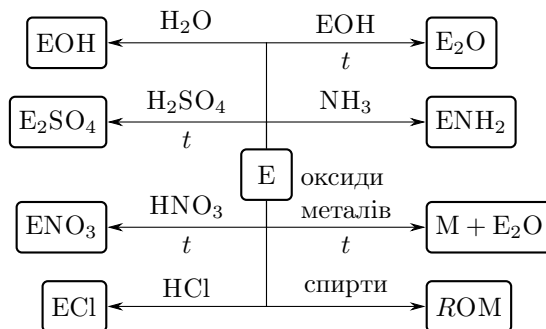
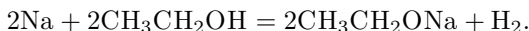
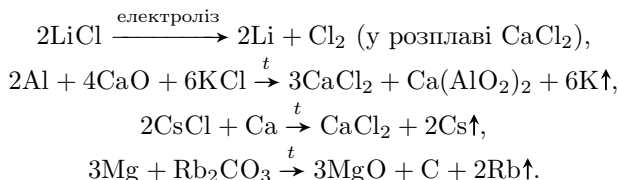


Рисунок 1.3 – Схема взаємодії s^1 -елементів з важливими реагентами

Одержання легких лужних металів (Li, Na) базується на електролізі розплавів солей, а важких – на їх витискуванні за високих температур зі сполук з подальшою відгонкою пари металу:



Очищення металів від домішок ґрунтується на їх низьких температурах кипіння (найвища у Li – 1327 °C). Зберігають метали під шаром гасу або парафіну (Li).

1.3. Сполуки лужних металів

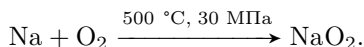
В усіх своїх сполуках елементи проявляють єдиний ступінь окиснення +1. Практично всі вони мають іонний характер через низьку електронегативність лужних металів.

Бінарні сполуки з киснем

По відношенню до кисню s^1 -елементи поведуть себе по-різному. Можна виділити 3 групи реакцій, у яких утворюються, відповідно, оксид, пероксид та надпероксид:

- $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$ (оксид);
- $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ (пероксид);
- $\text{K}(\text{Rb}, \text{Cs}) + \text{O}_2 = \text{KO}_2$ (надпероксид).

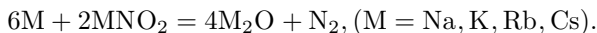
Одержати LiO_2 не вдається через його низьку термічну стійкість, а NaO_2 одержують в жорстких умовах:



Оксиди металів підгрупи калію одержують таким шляхом:



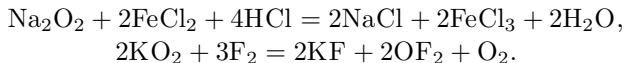
Ефективніше за все оксиди цих металів одержують відновленням нітратів (III):



Для металів підгрупи калію відомі також озоніди (похідні з іоном O_3^-), які одержують з використанням озону:



Пероксида, надпероксида і озоніда переважно виявляють окисні властивості, хоча можуть бути й відновниками:



Гідроліз вищевказаних похідних відбувається по-різному:

- $\text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH}$
- $\text{M}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
- $2\text{MO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{MO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

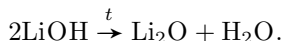
З огляду на виділення кисню, надпероксида можна використовувати для регенерації повітря у замкнених приміщеннях. На практиці використовують суміш надпероксиду й оксиду калію для підтримання постійного тиску:

- $4\text{KO}_{2(\text{к})} + 2\text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})}$ – тиск падає
- $4\text{KO}_2 + \text{K}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 = 3\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$ – тиск не змінюється

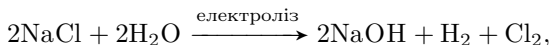
Для останньої реакції можна використовувати й інші сполуки з киснем, але пероксида мають менший вміст кисню (нижча ефективність), а озоніди – менш стабільні (непрактичні).

Гідроксиди

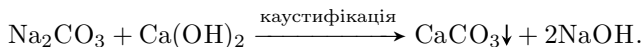
Розчиненням бінарних сполук з киснем або власне металів у воді можна одержати відповідний гідроксид (див. вище). Гідроксиди s^1 -елементів – кристалічні речовини, які жадібно поглинають воду і CO_2 з повітря. У воді вони добре розчиняються, за винятком LiOH , з виділенням великої кількості теплоти і утворенням сильно лужних розчинів. Як і самі метали, луги відносно легкоплавкі, що дозволяє використовувати їх для одержання чистих металів електролізом, а також у ряді синтезів (розплавлена суміш $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$ – сильний окисник). Термічно нестійким є лише LiOH , який розкладається замість плавлення:



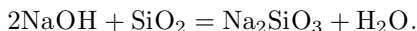
Найбільше використання серед гідроксидів знаходять NaOH , KOH і LiOH . Одержують NaOH двома шляхами: електролізом розчину NaCl з подальшим розкладанням утвореної амальгами натрію (сучасний спосіб):



а також за допомогою *каустифікації* соди (майже не використовується через низьку економічність):

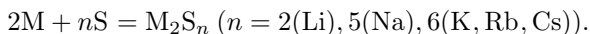


Тверді луги і, особливо, їх розчини, є виключно агресивними речовинами. Наприклад, як водні розчини, так і розплави лугів руйнують скло і фарфор, тому їх не можна зберігати у посуді, виготовленому з матеріалів на основі SiO_2 :



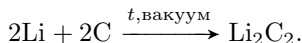
Інші сполуки

Взаємодія лужних металів з галогенами або гідрогенгалогенідами приводить до утворення галогенідів складу EГ , серед яких низькою розчинністю характеризується лише LiF . З сіркою реакція відбувається при нагріванні з утворенням сульфідів E_2S та полісульфідів E_2S_n :



Нестійкі нітриди металів утворюються при взаємодії пари металу і N_2 у електричному розряді. Виняток складає стійкий Li_3N , який

згадувався вище (стор. 6). Особливістю Li є також те, що він здатний при нагріванні у вакуумі реагувати з вуглецем:



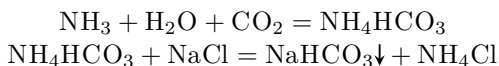
Солі лужних металів добре розчиняються у воді та не гідролізуються за катіоном. Особливою рисою s^1 -елементів є утворення кислих солей (NaHCO_3 , KHSO_4), що мало характерно для інших металів.

Малорозчинні солі все ж таки відомі та мають значення в аналітичних реакціях визначення лужних металів. Малорозчинними є KClO_4 , $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ та деякі інші солі. Для визначення Rb і Cs краще використовувати органічні похідні, хоча розділення цих елементів – складна проблема.

Особливо слід розглянути розчинність солей літію. У сполук цього елемента сильно виражена діагональна схожість зі сполуками магнію. Так, нерозчинні LiF , Li_3PO_4 , Li_2SiO_3 , Li_2CO_3 – ті ж солі, що й у магнію. При цьому Li_2CO_3 використовують для відділення його від інших лужних металів, після чого його легко перевести у розчинну форму за допомогою HCl .

Серед солей особливе значення має Na_2CO_3 . Класичним синтезом цієї сполуки є схема, запропонована Сольве у 1863 р. (рис. 1.4).

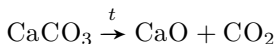
1. Перепускають CO_2 крізь розчин, що містить NaCl і NH_3 :



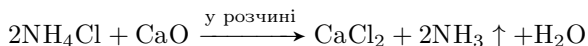
2. Відокремлений NaHCO_3 прожарюють:



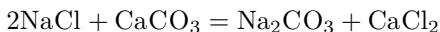
3. CO_2 направляють у реактор, і туди ж додають CO_2 , що одержаний за реакцією:



4. За допомогою CaO розкладають одержаний раніше NH_4Cl :



5. NH_3 повертають у процес і сумарно маємо:



У одну стадію остання реакція ніколи не відбувається. Здобуток бельгійського хіміка Сольве полягає у тому, що він дуже вдало розбив процес на окремі стадії.

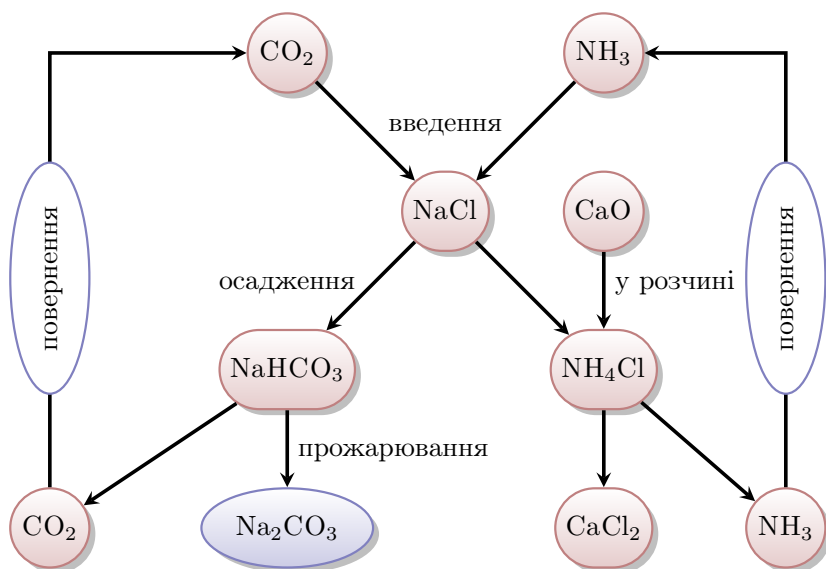


Рисунок 1.4 – Схема синтезу Na_2CO_3

Комплексоутворення для лужних металів не характерне, хоча відомо багато кристалогідратів солей. Найкращу координаційну здатність має літій завдяки своєму маленькому розміру.

1.4. Використання

Літій.

- Li – анод в акумуляторах.
- LiOH – компонент електроліту лужних акумуляторів.
- Li_2CO_3 – виробництво алюмінію та його сплавів.

Натрій.

- $\text{R} - \text{Br} + \text{Br} - \text{R}' + 2\text{Na} \xrightarrow{t} \text{R} - \text{R}' + 2\text{NaBr}$ – синтез Вюрца.
- Сплав з K має $t_{\text{пл}} = -12^\circ\text{C}$.
- NaOH, Na_2CO_3 – виробництво скла та миючих засобів.
- $\text{K}_2\text{NbF}_7 + 5\text{Na} \xrightarrow{t} \text{Nb} + 5\text{NaF} + 2\text{KF}$ – натрійтермія.

Калій.

- Сподуки K важливі як мінеральні добрива.
- KO_2 – основний компонент у ізолюючих дихальних апаратах.

Рубідій і цезій.

- Ці елементи знаходять використання у фотоелементах.

2. s^2 -елементи

2.1. Загальні положення

Валентний рівень цих елементів має вигляд ns^2 , тому єдиним ступенем окиснення у сполуках буде +2. Як і для ns^1 -елементів, збільшення атомного номеру приводить до посилення металічних властивостей елемента. Однак, порівняно з лужними металами, елементи цієї групи утворюють іони з меншим радіусом, тому:

1. іони s^2 -елементів сильніше сольватовані;
2. висока енергія кристалічної решітки зменшує розчинність солей зі складним аніоном (карбонати, сульфати, фосфати тощо);
3. зменшується термічна стійкість солей зі складним аніоном.

$2p$ -підрівень у берилію є кайносиметричним і активно задіяний в утворенні хімічного зв'язку. Тому валентність берилію, як правило, дорівнює 4 і його численні сполуки полімеризовані.

Відмінності у властивостях елементів цієї підгрупи більш суттєві, ніж у s^1 -елементів. Зокрема амфотерний Be утворює переважно ковалентні сполуки, а Ca, Sr, Ba є типовими металами та подібні за властивостями між собою, як і лужні метали. Магній у цьому ряду займає проміжне положення. Через подібні властивості останні 3 метали виділяють у окрему групу **лужно-земельних металів** (ЛЗМ).

У ступені окиснення +2 атоми елементів не мають непарних електронів, тому відповідні сполуки не мають забарвлення (якщо це забарвлення не надає аніон типу MnO_4^-).

Магній і кальцій розповсюджені на Землі (2,4% та 2,9%), а інші елементи цієї групи – ні.

2.2. Прості речовини

Прості речовини є металами, однак якщо Be і Mg вкриті суцільною захисною оксидною плівкою, яка захищає їх від корозії, то лужно-земельні метали легко кородують на повітрі. Тому ЛЗМ зберігають під шаром гасу. Активність металів висока (табл. 2.1), але Be і Mg проявляють активність лише при нагріванні.

Таблиця 2.1 – Стандартні електродні потенціали s^2 -елементів

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$E^\circ(M^{2+}/M)$, В	-1,45	-2,36	-2,87	-2,89	-2,91

Схеми взаємодії s^2 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 2.1 і рис. 2.2.

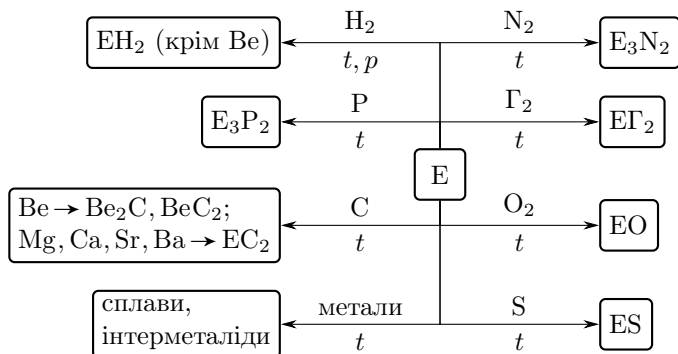


Рисунок 2.1 – Схема взаємодії s^1 -елементів з простими речовинами

З активними неметалами (галогени, халькогени, азот, вуглець) елементи утворюють бінарні сполуки при помірному нагріванні:



Однак з воднем безпосередньо реагують лише ЛЗМ:

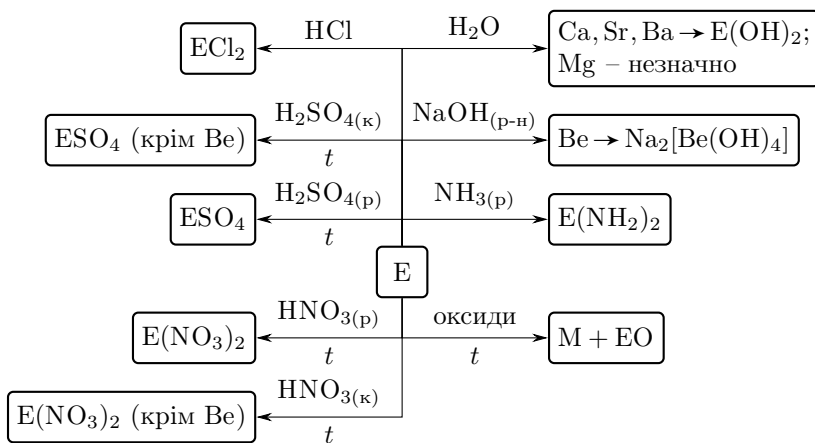
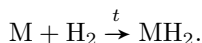
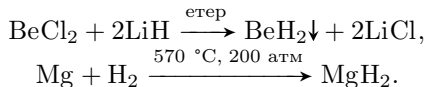
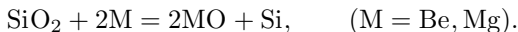


Рисунок 2.2 – Схема взаємодії s^1 -елементів з важливими реагентами

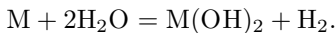
Гідрид магнію вдається одержати тільки у жорстких умовах, а гідрид берилію – лише непрямим шляхом:



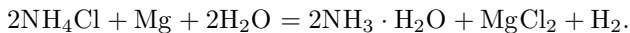
У той же час Be і Mg проявляють високу спорідненість до кисню, що виражається у здатності відновлювати дуже стійкі оксиди:



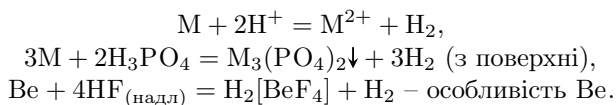
Низькі стандартні потенціали (див. табл. 2.1) зумовлюють можливість перебігу реакції з водою



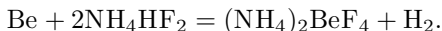
Слід зауважити, що вказана реакція помітно відбувається лише для ЛЗМ, а Be і Mg не реагують з нею через наявність захисної оксидної плівки та низьку розчинність гідроксиду. Реакція магнію з водою відбувається лише у присутності солей амонію (наприклад – хлориду) за рахунок того, що малорозчинна, але більш сильна основа $\text{Mg}(\text{OH})_2$ витискує амоніак:



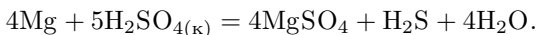
У неокиснюючих кислотах всі метали розчиняються добре, за винятком тих кислот, солі яких нерозчинні (H_3PO_4 , HF):



Лише берилій реагує і з водним розчином амоній гідрофториду:

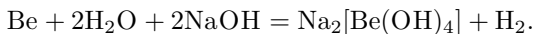


Взаємодія з кислотами-окисниками відбувається дуже бурно. Так, серед продуктів відновлення сульфатної кислоти магнієм можна виділити гідрогенсульфід (глибоке відновлення):



Виняток становить Be, який на холоді пасивується.

У лугах розчиняється лише Be – єдиний серед s^2 -елементів метал з амфотерними властивостями:



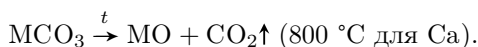
Найбільш вживаним способом одержання простих речовин s^2 -елементів є електроліз розплавлених хлоридів, однак ЛЗМ можна одержати й алюмотермією:



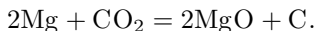
2.3. Сполуки s^2 -елементів

Оксиди і гідроксиди

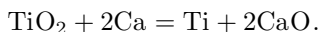
Як було зазначено вище, s^2 -елементи мають високу спорідненість до кисню, тому оксиди MO – міцні сполуки з дуже низькими ентальпіями утворення ($\Delta G_f^\circ(\text{MgO}) = -569 \text{ кДж/моль}$). Однак, в силу різної активності металів, реакція з киснем відбувається по-різному: берилій реагує лише при сильному нагріванні у подрібненому стані, а у барія з'являється помітна домішка пероксиду BaO_2 . Тому для одержання чистих оксидів зручніше використовувати реакцію розкладання карбонатів:



Специфічною для Mg є реакція горіння у вуглекислому газі. Ця реакція демонструє не можливий спосіб одержання MgO, а хімічну активність магнію за високих температур і неприпустимість гасіння палаючого магнію вуглекислим газом:

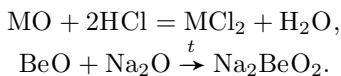


Висока спорідненість Mg і Ca до кисню використовують для відновлення інших металів з їх оксидів. Відповідні процеси називають кальційтермією (магнійтермією):

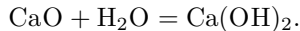


Оксиди магнію та, особливо, берилію помітно втрачають хімічну активність після спікання, а для оксидів інших елементів це явище не спостерігається.

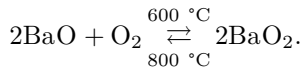
За своєю природою лише BeO має амфотерні властивості; інші оксиди проявляють лише основні властивості:



У воді розчиняються оксиди ЛЗМ, причому реакція відбувається з виділенням великої кількості теплоти. Взаємодія CaO з водою у техніці називають **гасінням вапна**:



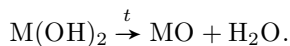
Пероксиди відомі для найбільш активних металів групи, тобто для ЛЗМ. Легкість одержання і розкладання BaO_2 дозволяє відділяти кисень від інших компонентів повітря виключно хімічним шляхом (метод Бріна):



Гідроксиди металів M(OH)_2 за властивостями сильніше відрізняються між собою, ніж гідроксиди s^1 -елементів. Так, Ba(OH)_2 за силою наближається до лугів, а Be(OH)_2 – амфотерний гідроксид. Якщо гідроксиди всіх лужних металів розчиняються у воді, то серед M(OH)_2 добре розчиняються лише Sr(OH)_2 і Ba(OH)_2 , а Ca(OH)_2 розчиняється помірно. Насичений водний розчин Ca(OH)_2 має назву «вапнякова вода»; його використовують як індикатор на присутність CO_2 у газовій суміші:

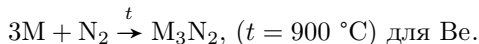


Важливою відмінністю між гідроксидами s^1 - та s^2 -елементів є термічна нестійкість останніх:

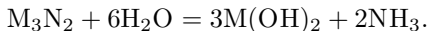


Бінарні сполуки

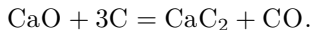
Нітриди металів утворюються при сильному нагріванні металів у струмені азоту:



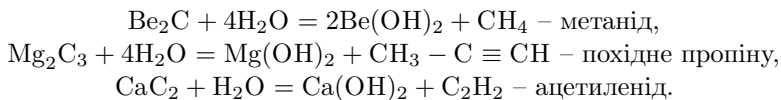
Усі нітриди легко розкладаються водою, крім Be_3N_2 (ковалентний!), котрий гідролізується лише за високої температури:



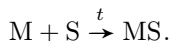
Карбіди найефективніше одержувати з оксидів. Наприклад:



s^2 -елементи утворюють карбіди різного складу: Be_2C , Mg_2C_3 і Ca(Sr, Ba)C_2 . Різниця у складі та будові карбідів стає зрозумілою з розгляду продуктів їх гідролізу:



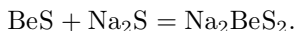
Сульфіди берилію та магнію одержують лише сухим шляхом:



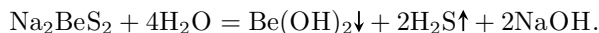
У водному розчині ці сполуки повністю гідролізуються, тому будь-які обмінні реакції у водному розчині приводять до утворення гідроксидів:



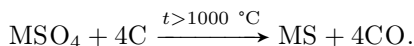
При сплавленні з сульфідами лужних металів BeS проявляє свій амфотерний характер, адже берилій переходить у склад аніона, що не спостерігається для магнію і ЛЗМ:



Сульфідоберилати у водному середовищі повністю гідролізуються, подібно до BeS:



Промисловим способом одержання сульфідів s^2 -елементів є відновлення сульфатів вуглецем при високій температурі:

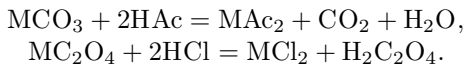


Сульфід кальцію малорозчинний, а SrS і BaS сильно гідролізовані за аніоном, тому їх розчини мають лужну реакцію. Ці сполуки – широкоживані неорганічні люмінофори.

Солі

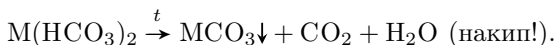
Галогеніди одержують, наприклад, нейтралізацією основ відповідною кислотою. Вони добре розчиняються у воді, крім фторидів Be, Mg і Ca. Це – гігроскопічні солі, що утворюють кристалогідрати складу $\text{MГ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (однак $\text{BeГ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Зневоднений кальцій хлорид жадібно поглинає воду з повітря, тому його часто використовують як осушувач. Крім галогенідів у воді добре розчиняються нітрати.

Розчинні сульфати утворюють лише берилій і магній; CaSO_4 розчиняється мало, а сульфати Sr і Ba практично нерозчинні. Тому Ba^{2+} використовують як індикатор на присутність у розчині іонів SO_4^{2-} . Карбонати й оксалати (солі кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) нерозчинні у воді, але розчиняються у кислотах:

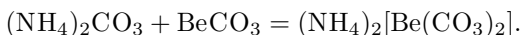


Саме оксалати використовують для гравіметричного (масового) визначення вмісту s^2 -елементів у зразках.

Подібно до лужних металів, лужноземельні метали, а також магній, утворюють розчинні гідрокарбонати. Однак, для s^2 -елементів ці сполуки існують лише у розчині:



Карбонат берилію не розчиняється при перепусканні через розчин CO_2 , але розчиняється при додаванні насичених розчинів карбонатів лужних металів чи амонію:



Унікальні, порівняно з іншими елементами групи, властивості берилію проявляються у тому, що розчини його солей (зокрема BeCl_2) часто містять полімерні фрагменти замість іонів Be^{2+} та кислотного залишку (рис. 2.3).

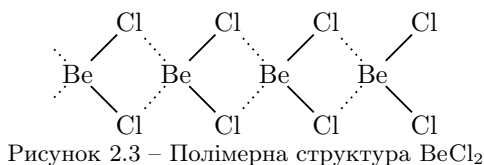


Рисунок 2.3 – Полімерна структура BeCl_2

Крім того, солі цього елемента помітно розчиняються в органічних розчинниках з групами-донорами електронної пари (спирти, етери).

Особливістю Ba^{2+} є здатність утворювати осад BaCrO_4 у присутності етанової кислоти, на відміну від інших ЛЗМ. Це використовують для відділення Ba^{2+} від Ca^{2+} і Sr^{2+} .

Комплексні сполуки відомі для всіх елементів групи, але кращим комплексотвірником виступає, безумовно, берилій. Для нього найбільш характерні комплекси складу $\text{BeX}_2 \cdot 2\text{D}$, де D – донор електронної пари. Для Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і, частково, Mg^{2+} , характерні комплекси зі складними органічними лігандами, наприклад ЕДТА. На цьому ґрунтується методика визначення загальної твердості води.

Солі берилію та барію отруйні! Використання BaSO_4 у медицині для рентгенівського дослідження шлунку пояснюється низькою розчинністю цієї солі.

Використання елементів

Берилій.

- Берилій – легуючий компонент (до 2%) у деяких сплавах (берилієві бронзи); використовується як сповільнювач нейтронів у ядерних реакторах.

- Оксиди берилію та магнію – вогнетриви.

Магній.

- Магній використовують для одержання металів, він входить у склад легких сплавів.

- Сполуки Mg використовують у органічних синтезах (реактив Гріньяра).

Кальцій.

- Сполуки кальцію та магнію використовують як будівельні матеріали (цемент, алебастр, вапно); CaCl_2 і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – осушувачі.

Стронцій, барій.

- Сполуки стронцію у піротехніці надають полум'ю красивого червоного кольору.

- Металічний барій – гетер (видаляє сліди газів); BaTiO_3 – відомий сегнетоелектрик.

3. p^1 -елементи

3.1. Бор

Загальні положення

Бор – перший p -елемент Періодичної системи, тому його властивості унікальні, як і у першого s -елемента. Електронна конфігурація $2s^2 2p^1$ вказує на те, що характерним ступенем окиснення має бути $+3$. Однак цьому ступеню окиснення відповідають два різних типи гібридизації атомних орбіталей бору. Використання лише трьох наявних АО з трьома власними електронами призводить до появи сполук з sp^2 -гібридизованим атомом бору, а використання вакантної АО через утворення донорно-акцепторного зв'язку (як акцептора) відповідає sp^3 -гібридизації (рис. 3.1).

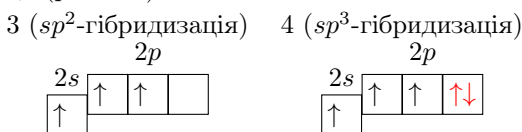


Рисунок 3.1 – Типи гібридизації атома бору

На відміну від s^1 і s^2 елементів, а також інших представників своєї групи, бор ніколи не утворює катіонів B^{3+} через величезну поляризацію, яку створював би подібний невеликий за розмірами катіон з великим зарядом. Тому бор – типовий неметал і за властивостями нагадує силіцій (діагональна схожість).

Бор виявляє сильні акцепторні властивості по відношенню до електронної пари, тому найбільш стійкими сполуками цього елемента є сполуки з атомами-донорами. У цьому випадку утворюються міцні зв'язки, що сприяють полімеризації сполук. Гомоланцюги $B - B - B$ нестійкі, а гетероланцюги типу $B - O - B - O - B$ є міцними завдяки додатковому донорно-акцепторному зв'язуванню, яке відсутнє у гомоланцюгах.

Природний бор складається з 2 ізотопів: $^{10}B(20\%)$ і $^{11}B(80\%)$. Цей елемент – рідкісний ($3 \cdot 10^{-4}$), але утворює власні мінерали, в яких знаходиться у вигляді сполук з киснем.

Проста речовина

Відомо декілька алотропних модифікацій бору, основу яких складають ікосаедричні фрагменти B_{12} , що по-різному орієнтовані у просторі (рис. 3.2).

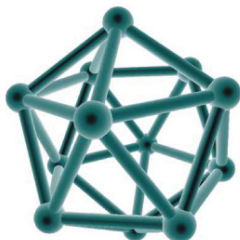
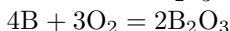
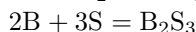
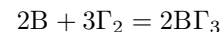


Рисунок 3.2 – Ікосаедричний фрагмент B₁₂

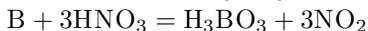
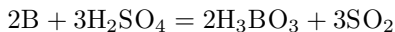
Проста речовина у кристалічній сірій модифікації важкоплавка (2075 °С) і має напівпровідникові властивості. В хімічних реакціях, де продуктом є бор, утворюється коричневий порошок аморфного бору.

У звичайних умовах бор реагує лише з фтором, що можна пояснити не термодинамічною вигодою, а кінетичними факторами: реакції можливі, але відбуваються надзвичайно повільно. При нагріванні активність бору підвищується і він реагує з усіма сильними окисниками:

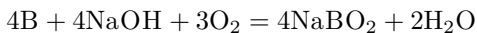


Остання реакція має $\Delta G = -1178$ кДж/моль, тому бор витискує при нагріванні численні елементи з їх оксидів, навіть дуже стійких (SiO₂, P₂O₅).

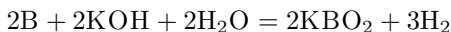
Бор не реагує з водою та неокиснюючими кислотами, але розчиняється у гарячих HNO₃ і H₂SO₄ з утворенням H₃BO₃:



Як елемент-метал бор розчиняється у розплавлених лугах у присутності окисників:



Аморфний бор може розчинятися також у концентрованих розчинах лугів, де окисником є гідроген води:



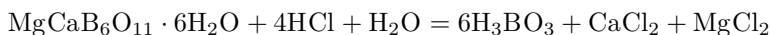
У природі бор зустрічається у вигляді власних окисгеновмісних мінералів (табл. 3.1) і промислове видобування спирається на переробку цих сполук в той або інший спосіб.

Таблиця 3.1 – Найважливіші мінерали бору

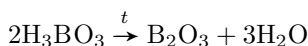
Формула	Назва
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	бура
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	керніт
$\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	гідроборацит

Так, переробка гідроборациту відбувається у декілька стадій.

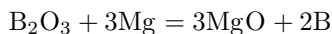
1. Розчинення руди з відділенням малорозчинної на холоді боратної кислоти:



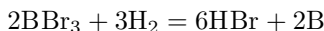
2. Перетворення кислоти в оксид через прожарювання



3. Одержання аморфного бору відновленням його оксиду

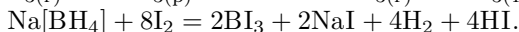
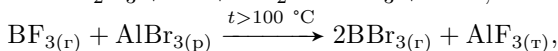
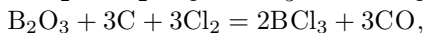
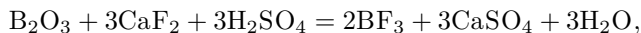


Чистий бор можна одержати іншим шляхом:

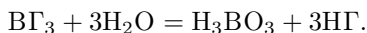


Сполуки бору (+3)

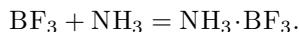
Галогеніди бору. Відомі всі сполуки BG_3 , причому стійкість сполук з ростом молярної маси галогену швидко зменшується. Окрім синтезу з елементів зручно використовувати наступні технологічно ефективніші процеси:



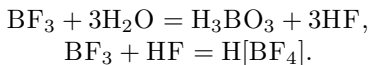
Галогеніди бору мають кислотну природу. По-перше, їх гідроліз відбувається з утворенням двох кислот (отже галогеніди бору – ангідриди боратної кислоти):



По-друге, галогеніди бору – сильні акцептори електронної пари, тобто кислоти за Льюїсом:



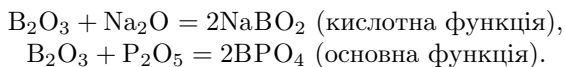
Особливістю BF_3 є гідроліз з утворенням сильної комплексної кислоти ($pK(\text{H}[\text{BF}_4]) = -0,2$):



Халькогеніди бору. Бор оксид одержують зазвичай зневодненням боратної кислоти при її прожарюванні. B_2O_3 – кристалічна сполука ($t_{\text{пл}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$), в основі структури якої знаходяться трикутні молекули. При охолодженні розплавленої речовини утворюється склоподібна полімерна маса, у якій трикутні молекули розташовані невіпорядковано (аморфна речовина).

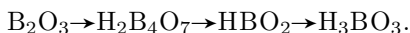
B_2O_3 – виключно стійка сполука. Це підтверджується таким фактом: відновлення оксиду коксом до елементного бору не відбувається за будь-яких температур.

Оксид є сполукою кислотної природи з дуже слабкими ознаками амфотерності:

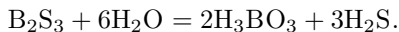


У останній реакції утворюється змішаний оксид, а не бор фосфат. Це підтверджується тим, що BPO_4 склоподібна речовина, яка не реагує з водою і не дисоціює у ній ($\text{BPO}_4 \nrightarrow \text{B}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$).

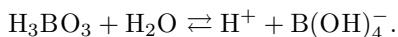
Розчинення B_2O_3 у воді супроводжується розривом зв'язків $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ і утворенням нових зв'язків $\text{B} - \text{O} - \text{H}$. Кінцевим продуктом гідратації є боратна кислота H_3BO_3 , але сам процес йде поступово:



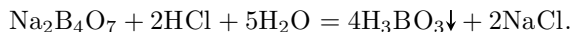
Сульфід бору набагато менш стійка сполука, ніж оксид. Його можна одержати синтезом з елементів; у водних розчинах він повністю гідролізується:



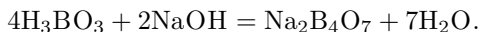
Боратна кислота. H_3BO_3 – кристали, розчинність яких різко зростає з підвищенням температури (2,5 г на 100 мл води при $0\text{ }^\circ\text{C}$ і 27,5 – при 100). Останній факт використовують для виділення кислоти з розчину після її витискання з солей. Боратна кислота є слабкою ($pK(\text{H}_3\text{BO}_3) = 9,2$); у водних розчинах вона не відщеплює протон, а приєднує гідроксид-іон:



Саме через слабкість кислотної функції H_3BO_3 одержують з солей витисканням більш сильною кислотою:



При нейтралізації H_3BO_3 основами утворюються не ортоборати, а поліборати. Це відповідає заміні відносно нестійких зв'язків $\text{B}-\text{O}-\text{H}$ на більш міцні $\text{B}-\text{O}-\text{B}$:



Характер гідролітичних рівноваг у розчинах солей боратної кислоти дуже складний. Найбільш відомим боратом є $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – бура, формулу якого можна розглядати як змішаний оксид $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ з надлишком кислотного оксиду. Тому особливістю бури є здатність розчиняти у розплавленому стані оксиди металів з утворенням забарвлених сполук – перлів бури.

Сполуки бору (-3)

Прямим синтезом з елементів одержують численні як за складом, так і за структурою бориди. У боридах з високим вмістом металу, наприклад Na_3B , присутні ізольовані іони B^{3-} . Сюди відносяться й бориди складу M_2B , де металом може бути $3d$ -елемент від мангана до нікола. Бориди MB_2 , що утворені $3d$ -елементами початку блоку (а також активними металами), містять гофровані шари з атомів бору. Ще більш багаті бором сполуки – MB_6 і MB_{12} – містять складні поліедри, типу кубооктаєдрів (рис. 3.3).

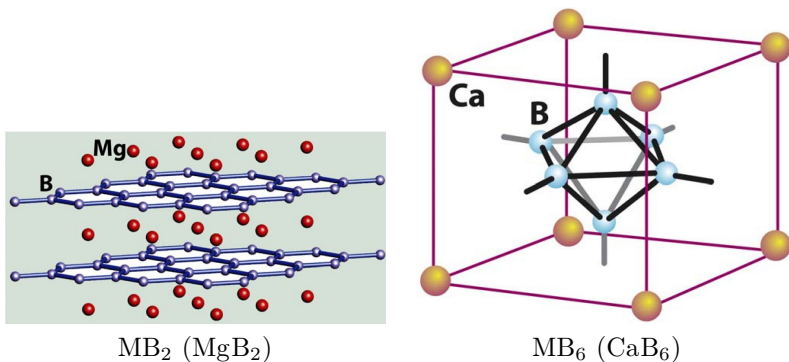
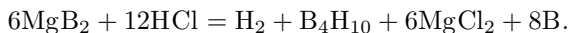


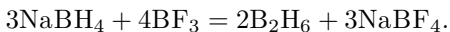
Рисунок 3.3 – Структура різних за складом боридів

Бориди d -металів – тугоплавкі та хімічно інертні сполуки. Так, TaB_2 – одна з найстійкіших сполук, яка не реагує навіть з киплячою «царською горілкою».

Борани. Сполуки бору з гідрогеном – борани – одержують лише непряним шляхом, адже за будь-яких умов бор не реагує з воднем. При дії розведеної хлоридної кислоти на магній борид можна одержати суміш продуктів, у якій домінує тетраборан B_4H_{10} . Цю реакцію можна записати у вигляді



З кращім виходом борани одержують за допомогою реакцій, що відбуваються у неводному середовищі (етер):



Всі борани нестійкі ($\Delta G_f^\circ > 0$), причому простіший представник ряду BH_3 невідомий: проблема полягає у зв'язках B – H, для існування яких потрібна більш висока електронна густина ніж та, яка може бути досягнута у BH_3 .

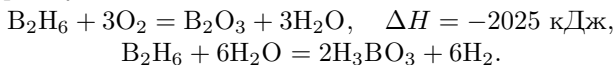
Усі відомі борани є представниками двох гомологічних рядів: B_nH_{n+4} і B_nH_{n+6} , найважливішими представниками яких виступають B_2H_6 і B_4H_{10} . Основний шлях синтезу вищих боранів – піроліз з наступним швидким охолодженням. Структура боранів може бути описана з використанням простих правил Уейда (Wade):

1. основа структури – групи BH або BH_2 у вершинах дельтаедрів (поліедрів з трикутними гранями);
2. група BH дає скелету 2 електрони, а окремий атом H – 1 ($BH_2 = BH + H$);
3. число електронних пар визначає структуру борану, відповідно до табл. 3.2.

Наприклад, B_6H_{10} містить 6 груп BH і 4 атоми H. Загальна кількість електронів скелета дорівнює $6 \cdot 2 + 4 = 16$, а число пар – 8. Тобто цей боран належить до типу $n + 2$ (нідо-).

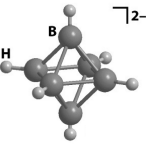
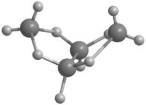
Формально нідо- й арахо-структури утворюються з клозо-структур послідовним видаленням фрагментів BH і додаванням атомів H чи електронів.

Борани – активні сполуки, з сильними відновними властивостями. На повітрі вони згоряють з виділенням великої кількості теплоти, а водою гідролізуються повністю:

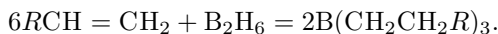


Високий тепловий ефект реакції згоряння дозволяє використовувати борани як перспективне ракетне паливо. Однак ця галузь використання обмежується нестійкістю боранів.

Таблиця 3.2 – Структура боранів різного складу

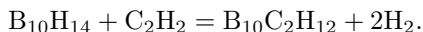
Тип	Формула	N пар $\bar{e}$	Структура	Приклад
Клозо-	$[B_nH_n]^{2-}$	$n + 1$		клозо- $[B_6H_6]^{2-}$
Нідо-	B_nH_{n+4}	$n + 2$		нідо- B_5H_9
Арахно-	B_nH_{n+6}	$n + 3$		арахно- B_4H_{10}

Борани – сильні електрофіли. Наприклад, B_2H_6 атакує кратний зв'язок у алкенах чи алкінах з порушенням правила Марковнікова:

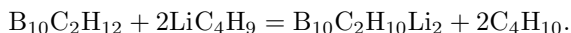


Зв'язок В – С доволі легко розривається, тому диборан використовують у різних органічних синтезах.

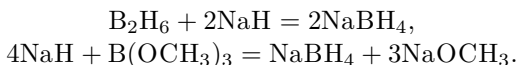
Вищі борани обох рядів містять від 6 до 12 атомів бору; подібні молекули мають форму незавершеного багатогранника (ікосаедр). Завершені фігури утворюються у реакціях приєднання:



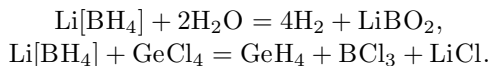
Для завершених остовів більш характерні реакції заміщення:



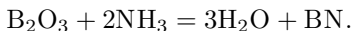
Кислотна функція гідридів бору виявляється у реакціях з гідридами активних металів (основної природи), котрі відбуваються лише у неводному середовищі (етер):



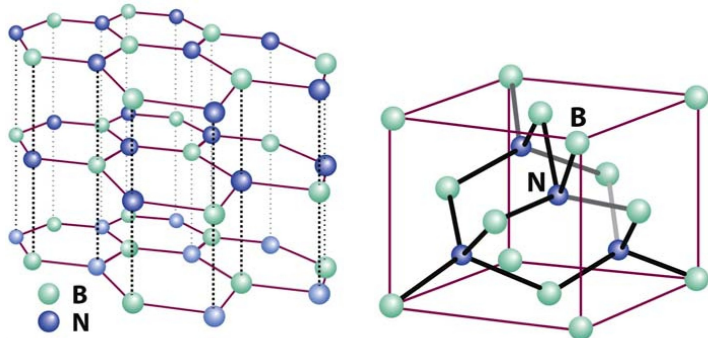
Стійким похідним В(–3) з одним атомом бору є іон $[BH_4]^-$, для якого характерні сильні відновні властивості:



Нітрогенвмісні сполуки. Взаємодією елементів при високій температурі, а також непрямим шляхом можна одержати BN:



Нітрид бору – кристалічна сполука, хімічно та термічно дуже стійка. Його будова у гексагональній модифікації нагадує графіт (білий графіт), однак BN набагато хімічно стійкіший і не проводить електричний струм. Інша модифікація BN (кубічна) нагадує алмаз і лише трохи поступається йому за твердістю, переважаючи за хімічною стійкістю (рис. 3.4). Подібна аналогія властивостей спостерігається через ізоелектронність сполук, адже пара BN ізоелектронна двом атомам карбону.

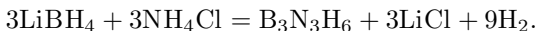


Білий графіт

Аналог алмаза

Рисунок 3.4 – Структура двох модифікацій нітриду бору

Існує також аналог бензену – боразол або боразин $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Його одержують, наприклад, за реакцією:



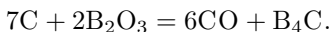
Боразол схожий за багатьма параметрами (довжина зв'язку, температура кипіння) на бензен, але внаслідок полярності зв'язків B–N більш реакційноздатний: окиснюється на повітрі, гідролізується:



Інша відмінність від бензену – здатність набагато легше вступати у реакції приєднання:



Інші сполуки. Карбід бору вдається синтезувати лише при дуже високій температурі (2500 °С) синтезом з елементів або за реакцією відновлення оксиду коксом:



Це – дуже стійка сполука типу алмаза.

Наявність вакантної орбіталі в атома бору зумовлює можливість утворення комплексних сполук з координаційним числом (КЧ) 4. Найбільш важливими представниками аніонних комплексів бору є $[\text{BF}_4]^-$ і $[\text{BH}_4]^-$. Тетрафтороборати елементів підгрупи калію малорозчинні, інші солі розчиняються добре. Іон $[\text{BF}_4]^-$ виключно стійкий до окиснення, тому відповідні солі використовують у хімічних джерелах струму. Серед тетрагідроборатів стійкі йонні сполуки *s*-елементів; ковалентні ж сполуки типу $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ доволі реакційноздатні.

3.2. Алюміній

Загальні положення

Порівняно з бором алюміній має більший розмір атома, тому металічні властивості у нього виражені сильніше. Al – типовий амфотерний елемент, для якого характерні як катіонні ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), так і аніонні ($[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$) комплекси. КЧ алюмінію у таких сполуках може приймати значення 4 і 6. КЧ 6 проявляється за рахунок наявності у атома алюмінію вакантного *d*-підрівня. Однак, Al є *p*-елементом, тому не утворює амоніачних та ціанідних комплексів. Найважливіші ліганди у комплексах алюмінію – H_2O , OH^- і F^- .

Характерним ступінем окиснення є +3, хоча за високих температур зустрічаються сполуки $\text{Al}(+1)$: AlF , Al_2O , AlCl .

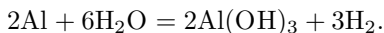
За розповсюдженістю на Землі алюміній займає перше серед металів місце (і поступається лише неметалам O та Si); має один природний ізотоп ^{27}Al . Найбільш стабільними серед сполук цього елемента є сполуки з киснем через велику спорідненість Al до O (аналогія з бором).

Проста речовина

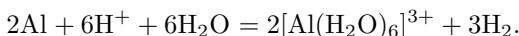
Проста речовина алюмінію – пластичний сріблястий метал з високою електричною і тепловою провідністю.

Хімічна активність Al висока, адже $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66$ В. Однак вона знижена через утворення суцільної водостійкої оксидної плівки на поверхні металу. У реакціях металічний алюміній проявляє свою

високу активність лише у тому випадку, коли вдається зруйнувати оксидну плівку. Наприклад, взаємодія з хлором і бромом відбувається легко (адже плівка руйнується!), а з киснем – лише у порошкоподібному стані. З водою алюміній реагує лише тоді, коли оксидна плівка видалена механічним або хімічним (амальгамування) шляхом, або за присутності іонів-активаторів, які руйнують оксидну плівку:

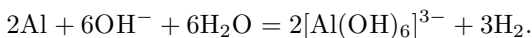


Розведені кислоти-неокисники взаємодіють з алюмінієм за умови утворення розчинних солей. Саме через нерозчинність фосфату та фториду алюміній не взаємодіє з фосфатною та фторидною кислотами, але легко розчиняється у більшості інших кислот за схемою:

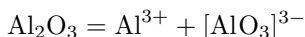


Концентровані нітратна і сульфатна кислоти пасивують алюміній на холоді, але нагрівання знімає пасивацію.

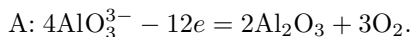
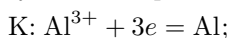
Як амфотерний елемент алюміній реагує з розчинами лугів:



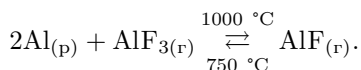
Одержання металічного алюмінію ґрунтується на електролізі розплавленого $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, у якому розчинена невелика кількість (5%) Al_2O_3 . При цьому після дисоціації оксиду алюмінію за схемою



на електродах відбуваються процеси:

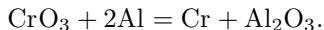


Особливо чистий Al одержують за транспортною реакцією:



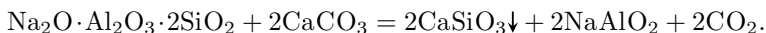
Сполуки алюмінію

Алюміній оксид відомий у декількох модифікаціях і всі вони характеризуються високою твердістю та температурою плавлення внаслідок наявності міцних зв'язків Al – O. Через велике від'ємне значення $\Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1582 \text{ кДж/моль}$ алюміній використовують для відновлення інших елементів з їх оксидів (**алюмотермія**).



Одержання Al_2O_3 з природних мінералів має велике значення для виробництва металу, тому розглянемо хімізм процесу видобування Al_2O_3 з нефеліну (алюмосилікат складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

На першому етапі нефелін прожарюється у суміші з вапняком (основа мінералу – CaCO_3):



Серед продуктів розчинним є лише NaAlO_2 , тому його відділяють від осаду CaSiO_3 і піддають взаємодії з одержаним на цій же стадії CO_2 :



Нагріванням гідроксиду одержують чистий оксид алюмінію:

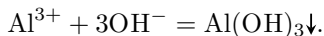


Наведена схема – приклад безвідходної технології, адже одержані продукти використовують у різних хімічних виробництвах.

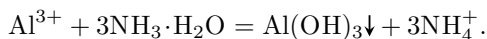
У вигляді корунду Al_2O_3 не реагує з кислотами та лугами, але порошкоподібний Al_2O_3 при нагріванні дає ці реакції.

Сульфід алюмінію можна одержати синтезом з елементів при нагріванні. Ця сполука повністю гідролізується водою (адже вона утворена слабкими основою та кислотою), тому обмінною реакцією у розчині її неможливо одержати.

Гідроксид алюмінію одержують реакціями обміну за схемою:



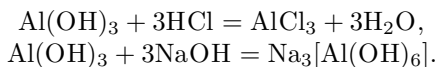
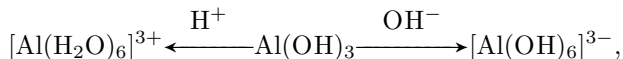
Надлишок гідроксид-іонів є неприпустимим через амфотерність $\text{Al}(\text{OH})_3$, тому зручним реактивом для одержання гідроксиду алюмінію виступає водний розчин амоніаку:



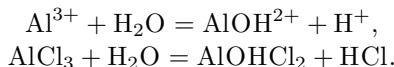
Ця реакція ґрунтується на тому, що алюміній, з одного боку, не утворює амоніачних комплексів, а з іншого боку розчин амоніаку не може містити надлишку гідроксид-іонів (адже $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – слабка основа).

Склад гідроксиду алюмінію змінюється у широких межах, тому його формулу іноді записують як $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Причина зміни складу полягає у заміні зв'язків $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ більш міцними зв'язками $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ («старіння осаду»).

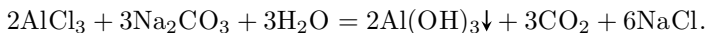
$\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерна сполука, яка переходить у розчин за рахунок утворення катіонних комплексів при $pH < 7$ або аніонних комплексів при $pH > 7$:



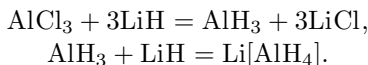
Солі алюмінію гідролізовані у розчині, тому що вони утворені слабкою основою ($pK_{\text{д3}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 8,86$).



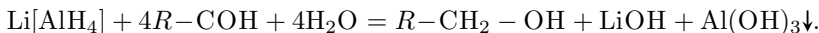
Якщо аніон належить слабкій кислоті, гідроліз може бути повним і незворотним. При цьому одним з продуктів буде алюміній гідроксид, а іншим – слабка кислота чи продукт її розкладання:



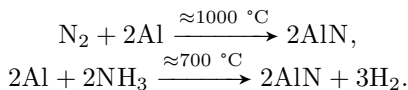
З воднем алюміній не реагує, тому гідрид одержують непрямим шляхом (у етері):



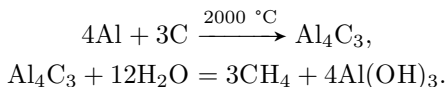
AlH_3 – полімер, що побудований аналогічно BeH_2 з тетраедричних фрагментів. При дії надлишку LiH утворюється літій алюмогідрид $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, котрий виступає сильним відновником (подібно іншим гідридам), але є більш стійким, ніж AlH_3 . Тому ця комплексна сполука використовується у органічному синтезі: відновлює альдегіди, кетони і карбонові кислоти до спиртів:



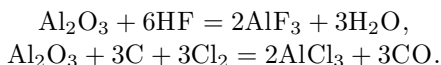
Нітрид алюмінію, подібно до BN , можна одержувати як синтезом з елементів, так і непрямим шляхом:



Синтез карбіду з елементів відбувається за ще більш високою температурою, причому утворюється сполука Al_4C_3 , яка є метанідом:



Галогеніди можна одержувати синтезом з елементів, але у випадку фториду взаємодія ускладнена через утворення захисної плівки AlF_3 . Тому фторид і хлорид у промисловості одержують так само, як сполуки бору:



Хлорид, бромід та йодид алюмінію мають молекулярну будову, а фторид – іонну. Тому фторид малолеткий, малорозчинний і хімічно менш активний. Інші галогеніди леткі, причому у парі утворюють димери складу Al_2G_6 тетраедричної будови (sp^3 -гібридизація АО алюмінію!). Це – дуже гігроскопічні сполуки; взаємодія AlBr_3 з водою супроводжується вибухом.

Одержати безводні галогеніди з кристалогідратів неможливо з огляду на схильність сполук алюмінію до гідролізу: галогенід гідролізується у власній кристалізаційній воді.

Валентна ненасиченість алюмінію у галогенідах робить їх активними реагентами. У органічному синтезі AlCl_3 використовують у реакціях алкілювання та ацилювання за Фріделем-Крафтсом.

Серед солей алюмінію слід згадати галуни (рос. – квасцы). Це – подвійні солі типу $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, кристали яких мають красиву октаедричну форму.

3.3. Галій, індій, талій

Загальні положення

Із збільшенням порядкового номера у групі зменшується стабільність вищого ступеню окиснення +3 і збільшується стабільність нижчого +1 (табл. 3.3). Ця тенденція спостерігається для всіх груп p -елементів, тоді як у d -елементів проявляється зворотня тенденція.

Таблиця 3.3 – Електродні потенціали p^1 -елементів

Електродний потенціал	Al	Ga	In	Tl
$E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M})$	-1,66	-0,53	-0,34	+0,72
$E^\circ(\text{M}^+/\text{M})$	–	-0,18	-0,25	-0,34

Талій сильно відрізняється від інших елементів групи за властивостями сполук внаслідок **лантаноїдного стиснення** та ефекту проникнення. Усі три елементи є рідкісними і розсіяними, хоча галій іноді зустрічається разом з алюмінієм.

Властивості простих речовин та сполук

Галій, індій і талій – доволі м'які та легкоплавкі метали. Особливість індію – рівномірне відбивання світлових променів будь-якої довжини хвилі – використовується при виготовленні дзеркал. Галій має схильність до переохолодження і температурний інтервал існування його рідкого стану найбільш широкий серед усіх металів. Це пояснюється наявністю молекул Ga_2 у рідкому галії. Ця рідина дуже агресивна по відношенню до інших металів. Вона розчиняє їх усі, за винятком W, Ta, Re і Be, вже до 600°C .

Одержання металів – складний процес. Комплексна переробка сировини завершується електрохімічним відновленням оксидів або галогенідів.

Схеми взаємодії усіх p^1 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 3.5 і рис. 3.6.

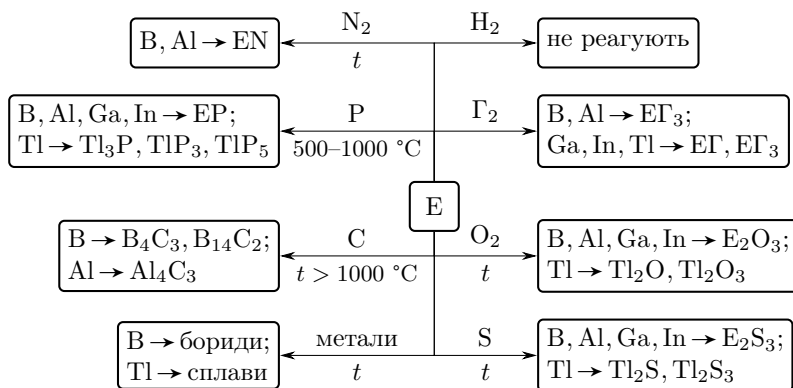
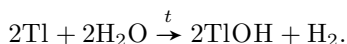
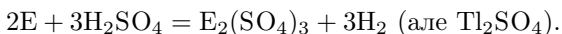


Рисунок 3.5 – Схема взаємодії p^1 -елементів з простими речовинами

На повітрі метали стійкі, за винятком талію, який окиснюється легко. Лише талій здатний реагувати з водою:



З кислотами реагують усі метали, але галій та індій утворюють похідні $\text{E}(+3)$, а талій – $\text{E}(+1)$:



TlCl є нерозчинним, тому реакція з хлоридною кислотою відбувається лише з поверхні.

Продукти взаємодії талію з нітратною кислотою суттєво залежать від умов, адже з підвищенням концентрації кислоти та температури окисна дія HNO_3 посилюється

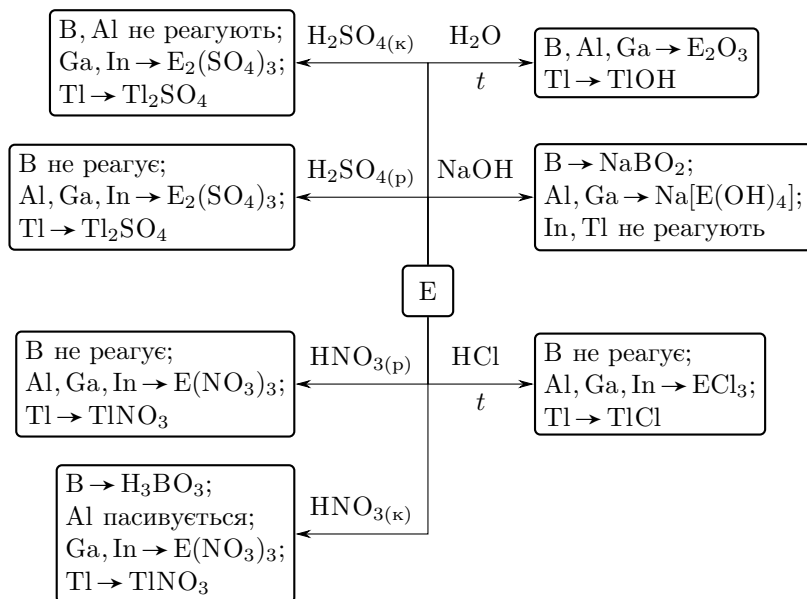
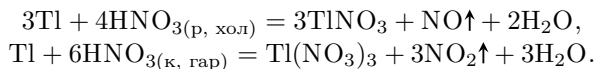
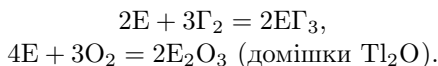
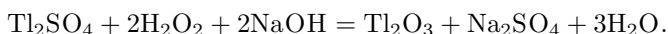


Рисунок 3.6 – Схема взаємодії p^1 -елементів з важливими реагентами

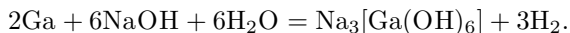
З галогенами взаємодія протікає за кімнатної температури (з I_2 – при нагріванні), а з халькогенами у звичайних умовах реагує лише талій; галій та індій – при нагріванні:



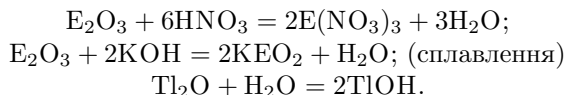
Більш чистий Tl_2O_3 одержують дією гідроген пероксиду на розчинні солі $\text{Tl}(+1)$ у лужному середовищі:



З лугами талій не взаємодіє, індій майже не реагує, а галій розчиняється, як алюміній:



Відповідно до цього характер оксидів такий: Ga_2O_3 – амфотерний, In_2O_3 та Tl_2O_3 – слабоамфотерні, Tl_2O – основний

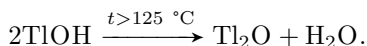


Самі оксиди простіше одержувати не синтезом з елементів, а розкладанням солей типу нітратів чи сульфатів:



Гідроксиди одержують обмінними реакціями, як і $\text{Al}(\text{OH})_3$, причому $\text{Tl}(\text{OH})_3$ починає втрачати воду вже за кімнатної температури.

Внаслідок слабкості гідроксидів відповідні солі гідролізовані. Деякі сполуки (сульфіди, карбонати) гідролізуються повністю, але більшість – частково. Це не стосується TlOH , що нагадує за властивостями LiOH . Як основа він сильний, але термічно нестійкий:

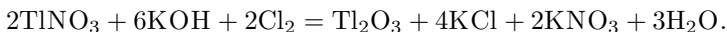


Гідриди відомі для галію та індію; їх одержують лише непрямим шляхом. У ряду $\text{B} - \text{Al} - \text{Ga} - \text{In}$ стійкість гідридів падає. Так, якщо іон $[\text{BH}_4]^-$ практично не гідролізується, то $[\text{InH}_4]^-$ гідролізується з вибухом.

Сполуки Tl^{3+} є сильними окисниками з огляду на великий потенціал $E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = +1,25 \text{ В}$. Тому, наприклад, гідрид та сульфід талію (III) не існує:



Самі похідні $\text{Tl}(+3)$ одержують окисненням при $pH \gg 7$:



Велике практичне значення мають бінарні сполуки p^1 -елементів з p^3 -елементами. Хімічний зв'язок у таких сполуках імітує зв'язок у простих речовинах p^2 -елементів, тому подібні сполуки знаходять попит у напівпровідниковій техніці (GaAs).

Як було зазначено, для талію більш характерним є ступінь окиснення $+1$, тоді як для галію та індію він не характерний. У ступені окиснення $+1$ талій проявляє цікаві властивості: його сполуки подібні на сполуки одразу декількох елементів. Так, TlOH – луг, але розкладається при нагріванні (аналогія з літієм). За розчинністю сполук Tl^+ нагадує Ag^+ , але, на відміну від аргентуму, не утворює комплексів.

Усі сполуки галію, індію і талію отруйні!

3.4. Використання елементів та їх сполук

Бор.

- Легуюча добавка.
- Сповільнювач нейтронів у ядерній техніці.
- Виробництво скла і фарфору (B_2O_3).
- $Li[BH_4]$ і $Na[BH_4]$ використовують у органічних синтезах.
- Борида металів – вогнетриви.

Алюміній.

- Сплави.
- Алюмотермія.
- Лазерна техніка.
- Органічний синтез ($Li[AlH_4]$, $AlCl_3$).
- Очищення води, шкіряне виробництво ($Al_2(SO_4)_3$).

Галій, індій, талій.

- Напівпровідникові матеріали та вакуумна техніка.
- Індій використовують у виробництві дзеркал, а також у ювелірній справі («зелене золото» – сплав 75% Au, 20% Ag і 5% In).
- Численні сплави індію мають низькі температури плавлення, тому використовуються у запобіжниках і як припої.

Розподілення індію за галузями використання у XXI сторіччі наведено у табл. 3.4. Японія використовує 53% світового виробництва індію, США – 21%, а на країни колишнього СРСР припадає менше 1%. Очевидно, що рівень попиту на індій корелює із загальним рівнем розвитку країни.

Таблиця 3.4 – Використання індію у розвинених країнах

Галузь використання	Використання, %
Припої та сплави	10
Покриття і сплави у виробництві підшипників	20
Електротехніка	15
Оксидні покриття	25
Потреби науки	7

4. p^2 -елементи

4.1. Карбон

Загальні положення

Електронна конфігурація $2s^22p^2$ атома карбону характеризується важливою властивістю: кількість електронів на зовнішньому рівні збігається з числом орбіталей на ньому. Подібна ситуація спостерігається ще лише для одного елемента у Періодичній системі – гідрогену – і саме ці два елементи утворюють найбільшу кількість сполук у природі. За умови відсутності неподілених електронних пар на валентному рівні, карбон виявляє схильність до утворення гомоланцюгів, адже сусідні атоми не зазнають додаткового відштовхування між неподіленими парами електронів.

Характерними ступенями окиснення карбону у неорганічних сполуках є -4 , $+2$ і $+4$. При цьому реалізуються три типи гібридизації атомних орбіталей – sp , sp^2 і sp^3 . Висока електронегативність карбону (2,5) вказує на неможливість існування катіонів типу C^{2+} чи C^{4+} . Як типовий неметал карбон проявляє тенденцію до утворення аніонних похідних навіть у позитивних ступенях окиснення: CO_3^{+4} , CN^{+2} .

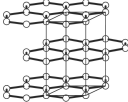
Природний карбон складається з двох ізотопів: ^{12}C (98,9%) і ^{13}C (1,1%). Радіоактивний ізотоп ^{14}C зустрічається лише у слідових кількостях ($10^{-10}\%$), однак має велике значення для встановлення віку біоматеріалів (див. «Радіовуглецеве датування»).

Проста речовина

Відомо декілька алотропних модифікацій карбону, найважливішими з яких є алмаз і графіт (табл. 4.1). Алмаз характеризується атомною решіткою, у вузлах якої знаходяться атоми у стані sp^3 -гібридизації. Це виключно тверда і хімічно стійка речовина, що не проводить електричний струм. Графіт має шарову будову: атоми карбону у межах одного шару утворюють шестикутні структури і знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. Четвертий електрон кожного атома бере участь в утворенні зв'язків між шарами, але ці зв'язки поступаються за міцністю зв'язкам у шарі. Тому графіт легко розшаровується, проводить електричний струм і є доволі м'яким матеріалом. У карбіні та полікумулені атоми карбону знаходяться у стані sp -гібридизації і тому ці сполуки мають лінійну структуру.

Піролізом органічних сполук одержують кокс, деревинне вугілля і сажу. Наприклад, сажу одержують спалюванням органіки при недо-

Таблиця 4.1 – Основні алотропні модифікації карбону

Модифікація і властивості	Структура і вигляд	
Алмаз: sp^3 -гібридизація. Ізолятор, твердий, хімічно стійкий.		
Графіт: sp^2 -гібридизація. Провідник, розшаровується, м'який.		
Фулерени C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} та ін: складна структура. Помірно тверді, розчинні у органічних розчинниках.		
Карбін, полікумулен: sp -гібридизація. Напівпровідник.	$= C = C = C =$ або $-C \equiv C - C \equiv$	

стачі кисню. Основне використання сажа знаходить як чорний пігмент і як наповнювач при виробництві гуми. Активоване вугілля завдяки великій питомій площі поверхні (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) використовують як ефективний адсорбент.

У 1980 р. був синтезований перший представник групи фулеренів (або бакмінстерфулеренів) – C_{60} , який має структуру геодезичного куполу і складається з п'яти- і шестикутних фрагментів. До цієї групи сполук входять також C_{70} , C_{76} , C_{84} та інші сполуки.

Термодинамічно найбільш стійкою модифікацією є графіт, але найнижчу хімічну активність має алмаз. Крім того, взаємні перетворення алотропних модифікацій карбону потребують жорстких умов: високих температур і тиску.

Особливістю графіту та фулеренів є здатність частково зберігати структуру в різних реакціях. І графіт, і фулерени здатні утворювати сполуки включення – інтеркалати (чи інтеркаланти). Атоми калію відновлюють графіт, при цьому одержані графітом електрони делокалізуються у ньому і підвищують провідність, а іони K^+ розташовуються між шарами атомів карбону (рис. 4.1). У цих умовах можливе утворення структур різної стехіометрії: KC_8 , KC_{16} і т.п. Такі сполуки використовують у анодах літєвих акумуляторів.

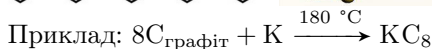
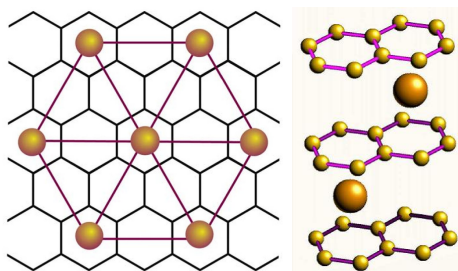
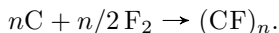


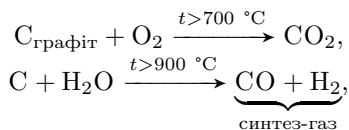
Рисунок 4.1 – Структура інтеркалату на основі графіту

Залежно від умов окиснення графіту можна одержати фторид графіту, у якому делокалізовані зв'язки (зв'язки між шарами) розриваються і замість них утворюються зв'язки F – C:



При фторуванні у надлишку F_2 утворюється CF_4 , що відповідає повному руйнуванню структури графіту.

Хімічна активність усіх форм карбону при звичайних умовах невелика, однак за високих температур легко проходить окиснення:



Окисні властивості карбону проявляються при взаємодії з металами. При цьому утворюються карбіди різного складу та будови.

Сполуки C (-4)

Карбіди поділяють на 3 групи за характером хімічного зв'язку.

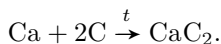
- Іонні карбіди утворені металами I-A, II-A підгруп і Al. Хімічно активні, гідролізуються.

- Металоподібні – карбіди *d*-елементів. Сполуки включення ($TiC_{0,6-1,0}$, $VC_{0,58-1,0}$). За властивостями близькі до вихідних металів.

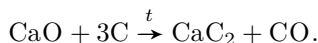
- Ковалентні карбіди B і Si хімічно дуже стійкі, водою не розкладаються.

Основними способами одержання іонних карбідів є наступні.

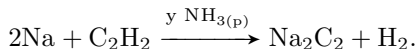
- Пряма взаємодія між елементами за високої температури:



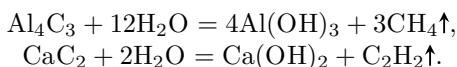
- Взаємодія оксиду метала з вуглецем:



- Реакція ацетилену C_2H_2 з металом у рідкому амоніаку:



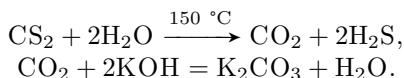
Гідроліз подібних сполук відбувається легко, причому одним з продуктів гідролізу буде легка сполука карбону – кислота (!), сіллю якої виступає карбід:



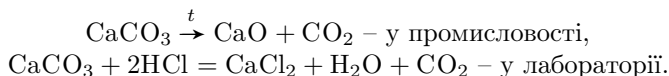
Металопоподібні карбіди – сполуки включення із змінним складом. Хоча вони й близькі за властивостями до вихідних металів, однак у них реалізуються доволі міцні зв'язки метал–карбон. Багато з цих карбідів мають промислове значення: WC використовують у виробництві ріжучого інструменту і апаратури високого тиску, а Fe_3C – важлива складова чавуну та сталі. Найбільш тугоплавкою речовиною є суміш 20% HfC і 80% TaC з температурою плавлення 4400 °С. Ковалентні карбіди хімічно дуже стійкі: водою та кислотами не розкладаються.

Сполуки C (+4)

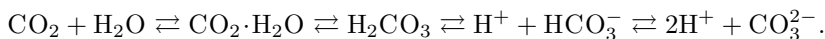
Подібні сполуки існують лише для неметалів з більшою, ніж у карбону, електронегативністю: галогенів, кисню, сульфору і нітрогену. Всі ці сполуки мають кислотний характер: при взаємодії з водою можуть утворювати кислоти, а з основними реагентами – солі:



Сполуки з киснем і сульфуром. Характеристична сполука CO_2 або вуглекислий газ – безбарвний газ, який погано розчиняється у воді (90 мл CO_2 у 100 мл H_2O при 20 °С) і важчий за повітря у півтора рази. Твердий CO_2 випаровується без плавлення (сублімується) при –78 °С, тому його доцільно використовувати у ролі охолоджувача. Способи одержання CO_2 у промисловості та лабораторії відрізняються:



Розчинення карбон (+4) оксиду у воді супроводжується встановленням складної рівноваги:

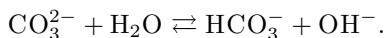


Основна частина розчиненого у воді CO_2 знаходиться у вигляді $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а не H_2CO_3 , тому, наприклад, оцінити константу дисоціації H_2CO_3 доволі складно. Якщо виходити із загальної кількості розчиненого CO_2 , то $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$. Справжня ж константа дисоціації за першим ступенем (віднесена до H_2CO_3) складає $\approx 10^{-4}$.

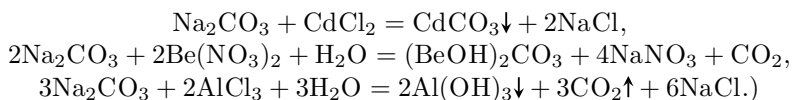
Якщо молекула CO_2 має лінійну будову (sp -гібридизація), то карбонат-іон має пласку трикутну будову (sp^2 -гібридизація). Його похідні – солі невідомої у вільному стані карбонатної кислоти. Добре розчиняються карбонати лужних металів (крім Li), а також Tl(+1) і амонію. Гідрокарбонати відомі для лужних (можуть бути виділені з розчину) та лужно-земельних металів (існують лише у розчині). Нагрівання карбонатів та гідрокарбонатів супроводжується їх розкладанням, за винятком карбонатів лужних металів, які плавляться без розкладання:



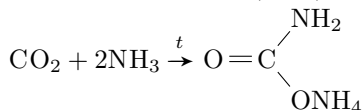
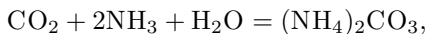
Очевидно, що у розчині карбонати сильно гідролізовані, адже вони – солі слабкої кислоти:



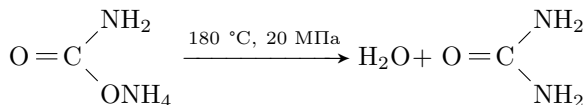
Тому при дії розчину Na_2CO_3 на розчин відповідної солі можна одержати як нерозчинний карбонат, так і гідроксокарбонат (для гідролізованих катіонів типу Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}), а також гідроксид (для сильногідролізованих катіонів Al^{3+} , Cr^{3+}):



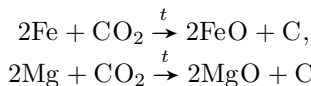
Важливою реакцією у промисловості є взаємодія CO_2 і NH_3 . Якщо у розчині при стандартних умовах ця реакція відбувається з утворенням $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, то при високотемпературному синтезі продукт змінюється на амоній карбамат:



При нагріванні під тиском останній продукт перетворюється у карбамід (сечовину) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – цінну сполуку, що використовують як добриво, харчову добавку для худоби та як хімічний продукт:

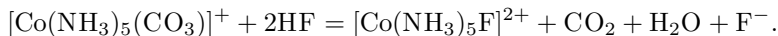


CO_2 – дуже стійка сполука ($\Delta G_f^\circ = -394$ кДж/моль), тому вона зазвичай не проявляє окисних властивостей, а відновником бути не може у принципі (адже карбон знаходиться у вищому ступені окиснення). Окисником карбон діоксид буває дуже рідко:

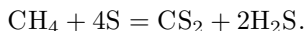


Тому CO_2 використовують для створення інертної атмосфери та у вуглекислотних вогнегасниках.

Як ліганд CO_2 виступає у виняткових випадках, проте комплекси з бідентатним лігандом CO_3^{2-} добре відомі. Такі комплекси використовують у якості проміжних сполук через здатність CO_3^{2-} легко замінюватися на інший ліганд у слабокислом середовищі:

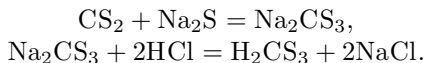


Аналогом CO_2 виступає CS_2 , який одержують прямим синтезом з елементів або за реакцією

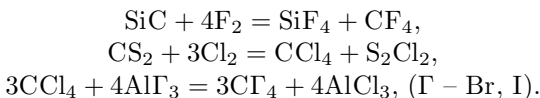


CS_2 термодинамічно нестійкий ($\Delta G_f^\circ = +64$ кДж/моль), легко окиснюється на повітрі із займанням, сильно отруйний. Цінні якості CS_2 – здатність розчиняти сполуки з молекулярною будовою (органіка, сірка, білий фосфор).

Відомі також аналоги карбонатів та карбонатної кислоти – тіокарбонати і тіокарбонатна кислота. Остання може бути виділена у вільному стані, проте легко розкладається на H_2S і CS_2 :

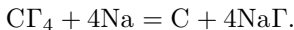


Галогенвмісні сполуки. Серед галогенідів карбону практичне значення мають лише CF_4 і CCl_4 . Якщо CF_4 можна одержати прямим синтезом з елементів, то інші галогеніди одержують лише непрямим шляхом:



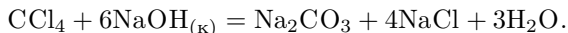
CF_4 – малоактивний газ ($t_{\text{кип}} = -128^\circ\text{C}$), який використовують з іншими фторвмісними змішаними галогенідами карбону (фреонами) у якості робочої речовини холодильних машин. CCl_4 – негорюча рідина, тому її використовують у якості розчинника. Обидва галогеніди не взаємодіють з водою через кінетичні, а не термодинамічні, фактори.

Галогеніди можуть бути відновлені сильними відновниками:

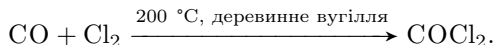


Тому похідні CF_4 неприпустимо сушити натрієм; неприпустимий також контакт розплавленого натрію з тефлоном – полімером на основі фторованого карбону.

За високих температур CCl_4 реагує з лугами:



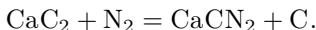
Оксогалогеніди складу COG_2 мають більш широке застосування у хімічній промисловості саме як реагенти внаслідок своєї підвищеної хімічної активності. Зокрема COCl_2 (фосген) виробляють у промисловості великими об'ємами



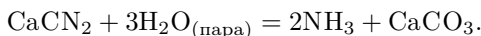
через легкість заміни (нуклеофільної) атомів хлору в цьому продукті



Нітрогенвмісні сполуки. Ціанамід кальцію, похідне ціанамідної кислоти $\text{H}_2\text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$, одержують наступним шляхом:

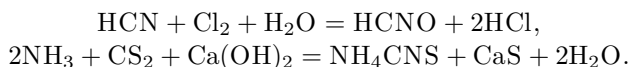


Його використовують як добриво, для синтезу ряду похідних, а також для синтезу амоніаку (історично перший промисловий спосіб одержання NH_3):

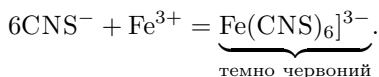


Згаданий раніше карбамід є членом ряду нітрогенвмісних сполук, генетично пов'язаних з карбонатною кислотою (табл. 4.2).

Ще одну важливу групу сполук утворюють похідні іонів CNO^- і CNS^- , які називають ціанатами та тіоціанатами (роданідами), відповідно. Одержання найважливіших похідних може бути таким:



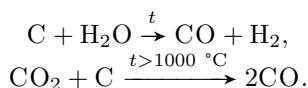
Роданіди використовують при забарвленні тканин, а також як реактив на Fe^{3+} :



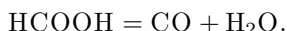
Сполуки C (+2)

Найважливішою сполукою у цьому ступені окиснення є CO – газ без запаху і забарвлення, з низькою розчинністю у воді (чадний газ). За фізичними властивостями і електронною будовою CO близький до N_2 , однак, на відміну від азоту, характеризується деякою полярністю ($\mu = 0,04 \cdot 10^{-29}$ Кл · м).

У промисловості CO одержують або окисненням коксу, або відновленням CO_2 за високої температури:

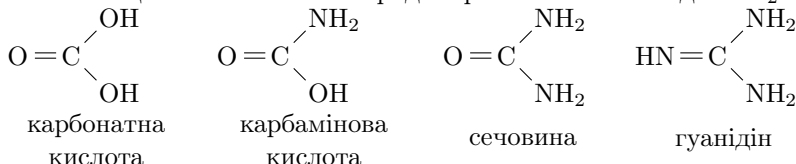


У лабораторних умовах CO можна одержати дією водувіднімаючих речовин ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, P_2O_5) на мурашину (метанову) кислоту:

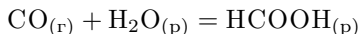


Остання реакція не вказує на те, що CO – кислотний оксид (ангідрид мурашиної кислоти). CO відносять до несолетвірних оксидів,

Таблиця 4.2 – Генетичний ряд нітрогенвмісних похідних H_2CO_3

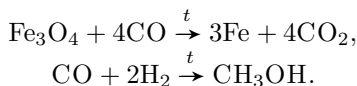


адже у СО карбон має валентність 3, а у НСООН – 4. З іншого боку гіпотетична реакція

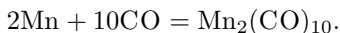


має $\Delta G = +17$ кДж/моль і не може відбуватися довільно, хоча за високої температури СО реагує з твердим лугом (утворюється сіль).

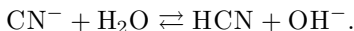
У окисно-відновні реакції СО вступає лише при підвищених температурах; за звичайних умов він інертний (кінетичний фактор!):



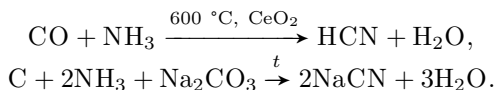
На відміну від більшості сполук карбону, атом С у карбон (+2) оксиді має неподілену пару електронів, що дозволяє даній молекулі виступати у ролі ліганда. Комплекси СО з *d*-металами називають **карбонілами** (їх відомо біля 1000) і вони мають важливе препаративне значення у хімії перехідних елементів. Синтез карбонілів відбувається, як правило, через пряму взаємодію металу з СО:



Ізoeлектронною частинкою до СО є не лише N₂, але й ціанід-іон CN⁻. Відповідна гідрогенвмісна сполука – HCN – це безбарвна рідина (*t*_{кип} = 26 °C) із запахом гіркого мигдалю; належить до сильніших неорганічних отрут. Чистий рідкий HCN має диелектричну проникність вищу за воду (107 проти 81) через лінійну асоціацію полярних молекул. У водному розчині гідрогенціанід – слабка кислота (*pK* ≈ 9), тому ціаніди сильно гідролізовані у розчинах:



Одержання HCN і найважливішого похідного NaCN описується наступними рівняннями реакцій:

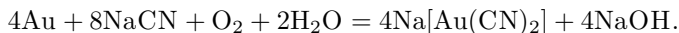


Ціаніди – похідні карбону (+2), тому вони проявляють відновні властивості і перетворюються на сполуки С (+4):

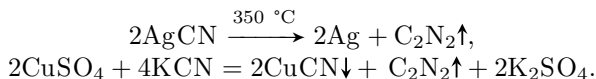


Однак основне використання іон CN⁻ знаходить як ліганд у комплексах *d*-елементів. Ціанідні комплекси належать до найстійкіших

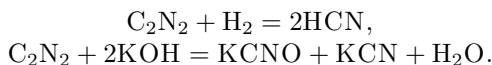
у кожного елемента і це полегшує деякі технологічні процеси. Так, золото окиснюється у присутності ціанідів навіть киснем повітря:



Цікавим похідним карбону (+2) є диціан C_2N_2 , який одержують у лабораторії за реакціями:



Хоча для цього газу $\Delta G_f^\circ = +298$ кДж/моль, він не розкладається за звичайних температур, проте горить у кисні з температурою вище $3000\text{ }^\circ\text{C}$. У реакціях ця сполука поводить себе подібно молекулам галогенів (зокрема Cl_2), тому C_2N_2 іноді називають псевдогалогеном:



4.2. Силіцій

Загальні положення

Електронна конфігурація атому силіцію $3s^2 3p^2$ вказує на можливість існування ступенів окиснення +4, -4 і +2. Однак, наявність вакантного d -підрівня сприяє стабілізації позитивного ступеню окиснення +4 за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків, тому сполуки Si (+2) нечисленні. З тієї ж причини силіцій, на відміну від карбону, здатний проявляти координаційне число 6.

Вакантні орбіталі d -підрівня полегшують перебіг реакцій заміщення і це суттєво відрізняє Si від C. Так, CCl_4 – малоактивна сполука, яка не гідролізується, а SiCl_4 гідролізується дуже легко.

Гомоланцюги силіцію малостійкі, проте гетероланцюги Si—O—Si мають високу стійкість і є найбільш розповсюдженими зв'язками на нашій планеті.

У багатьох своїх сполуках силіцій проявляє подібність до бору (діагональна схожість).

Природний силіцій складається із суміші 3 ізотопів і за розповсюдженістю поступається лише оксигену.

Проста речовина

У вигляді простої речовини силіцій існує у декількох модифікаціях (рис. 4.2). Найбільш стійкою є алмазоподібна модифікація, яка внаслідок часткової делокалізації електронів (d -підрівень!) має ме-

талічний вигляд. Графітоподібна модифікація нестійка через низьку міцність зв'язків Si – Si.



Силіцій кристалічний

Аморфний Si

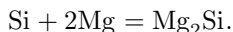
Рисунок 4.2 – Кристалічна та аморфна модифікація силіцію

Проста речовина силіцію (кремній) є доволі інертною. З простих речовин за кімнатної температури реакція відбувається лише з фтором; при нагріванні кремній окиснюється більшістю неметалів до Si (+4), проте температури реакцій помітно різняться (табл. 4.3).

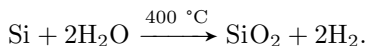
Таблиця 4.3 – Характеристика взаємодії кремнію з неметалами

Неметал	Температура, °C	Продукт
Cl ₂	400	SiCl ₄
O ₂	500	SiO ₂
S	600	SiS ₂
N ₂	1300	Si ₃ N ₄
C	2300	SiC

З воднем кремній безпосередньо не реагує, але відповідні похідні одержують непрямым шляхом. Зі сполук Si (–4) безпосередньо утворюються силіциди деяких активних металів:



З водою кремній реагує лише при підвищеній температурі, коли H₂O знаходиться у вигляді пари:

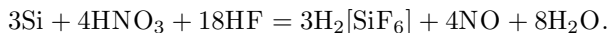


Як неметал, кремній реагує з розчинами лугів доволі енергійно:



Кислоти на кремній не діють: з неокисними кислотами кремній не взаємодіє (як неметал), а окисні створюють на поверхні кремнію шар

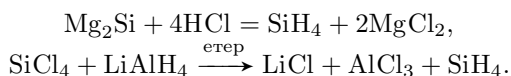
оксиду кислотної природи. Є лише один виняток, котрий ґрунтується на здатності силіцію утворювати комплекси:



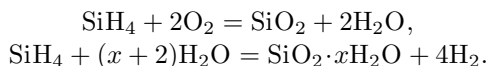
Одержати чистий кремній відновленням SiO_2 складно, оскільки необхідне додаткове очищення перекристалізацією (з деяких розплавлених металів: Al, Zn). Більш чистий кремній одержують розкладанням SiI_4 або SiH_4 з подальшим зонним плавленням.

Сполуки силіцію

Сполуки з водородом (сілани) складу $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \in 1 - 6$) одержують виключно непрямим шляхом:

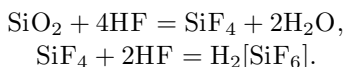


Сілани дуже активні, на відміну від алканів: вони самозаймаються на повітрі, розкладаються водою:

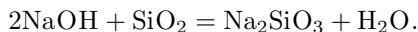


Головним оксидом силіцію виступає SiO_2 , хоча за високої температури існує SiO (по аналогії з карбоном). SiO_2 відомий у декількох модифікаціях, найважливіша з яких для хіміків – кварц. Чистий кварц є гарним матеріалом для хімічного посуду. Він витримує нагрівання до 1200°C , причому швидке охолодження не викликає його розтріскування. На відміну від звичайного скла, кварц не затримує УФ промені.

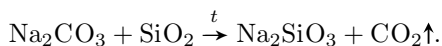
Серед кислот на кварц діє лише HF :



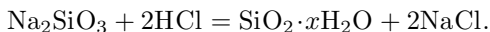
Луги діють на кварц доволі повільно, але саме ця реакція накладає обмеження на використання кварцу як лабораторного посуду для точних вимірювань:



Формула Na_2SiO_3 – умовна, адже відповідна кислота є полімером. Солі цієї слабкої кислоти можна одержати також і сухим шляхом через витіснення більш летких кислот:



Сама кислота H_2SiO_3 у воді не розчиняється, як і більшість її солей (крім солей лужних металів), тому її одержують обмінною реакцією типу

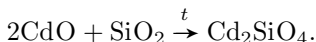


Осад представляє собою гель змінного складу. Його висушуванням одержують високопористий SiO_2 – силікагель.

Розчинні силікати повинні сильно гідролізуватися. Так, розчин Na_2SiO_3 , який називають рідким склом, має лужну реакцію.

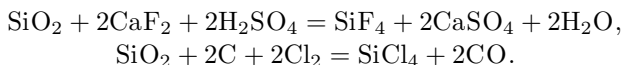


Окрім солей метасилікатної кислоти H_2SiO_3 відомі також похідні ортокислоти H_4SiO_4 . Сама кислота невідома, а її солі одержують виключно сухим шляхом:

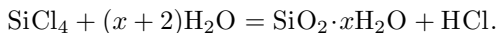


Нерозчинні силікати мають різноманітний склад. Заміна частини атомів силіцію на алюміній веде до великої кількості сполук із загальною назвою «алюмосилікати». До цього класу відносяться і так звані **цеоліти**. Використання цеолітів у якості молекулярних сит ґрунтується на особливостях їх структури, в основі якої лежать тетраедричні фрагменти EO_4 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Si}$). Атоми алюмінію та силіцію розташовані у вершинах цих тетраедрів, а атоми кисню – на ребрах. На рис. 4.3 наведена структура цеоліту складу $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, що містить порожнечі різних розмірів.

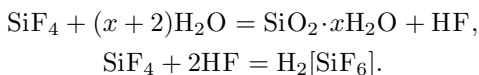
Галогеніди силіцію можна одержувати прямим синтезом з елементів, але, як і у випадку з бором, найважливіші галогеніди одержують за характерними схемами:



На відміну від сполук з киснем, галогеніди не полімеризуються. Тому вони вельми активні та, зокрема, легко гідролізуються:



Гідроліз SiF_4 відбувається за дещо іншим механізмом. Перший етап є ідентичним для всіх галогенідів, другий є особливістю фториду:



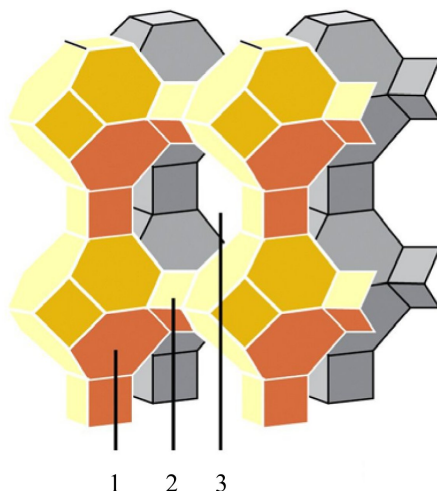
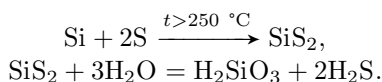


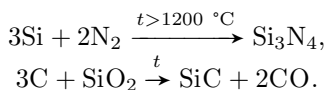
Рисунок 4.3 – Фрагмент структури цеоліту: 1 – содалітова порожнина (усічений октаедр), 2 – кубічна порожнина, 3 – суперпорожнина (вхідні отвори 4.2 Å)

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – сильна кислота у розчині, але у вільному стані розкладається. Солі цієї кислоти з лужними металами, за винятком Li, погано розчиняються у воді.

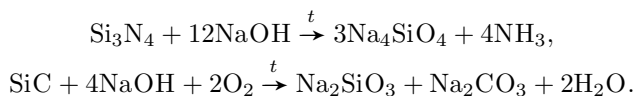
Сульфід силіцію SiS_2 одержують синтезом з елементів. На відміну від SiO_2 , він гідролізується вже при кімнатній температурі.



Нітрид і карбід силіцію також одержують за високих температур, причому останній – непрямым шляхом:



Ці сполуки хімічно стійкі та розкладаються, наприклад, лугами лише при нагріванні:



Важливими є також органічні сполуки силіцію. Велике практичне значення мають силосани або **силікони**, які містять метиловані ланцюги $-\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O}-$.

4.3. Германій, станум, плюмбум

Загальні положення

У ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ спостерігаються ті ж тенденції, що й для p^1 -елементів: зменшується стабільність вищого ступеню окиснення і збільшується стабільність нижчого. При цьому сполуки у ступені окиснення $+4$ нагадують сполуки неметалів, а у ступені окиснення $+2$ – сполуки металів.

Усі елементи цієї підгрупи мало розповсюджені, проте знаходять широке використання.

Прості речовини

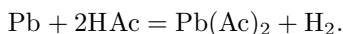
Германій – крихка речовина, що лиже ззовні нагадує метал, а Sn (проста речовина – олово) і Pb (свинець) є типовими металами. Для олова характерний перехід $\alpha \rightarrow \beta$ при 13°C , що супроводжується перетворенням компактного металу на порошок («олов'яна чума»). Палички з чистого олова при деформації видають характерний звук (олов'яний крик).

Значення електродних потенціалів простих речовин наведено у табл. 4.4, а схеми взаємодії усіх p^2 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 4.4 і рис. 4.5.

Таблиця 4.4 – Електродні потенціали Ge , Sn і Pb

Електродний потенціал	Ge	Sn	Pb
$E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$	≈ 0	$-0,14$	$-0,13$

Очевидно, що з водою за звичайних умов жодна з простих речовин не реагує. У розведених кислотах германій не розчиняється через позитивний електродний потенціал, а свинець – внаслідок малої розчинності більшості його солей (нерозчинними є, наприклад, PbSO_4 і PbCl_2). Краще за все свинець розчиняється в ацетатній кислоті:



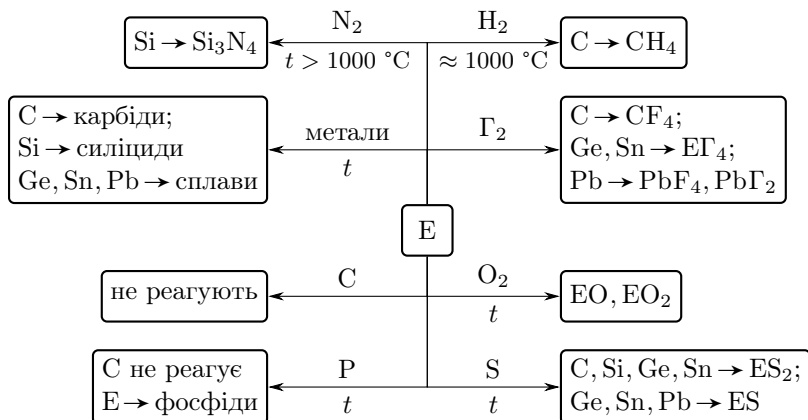
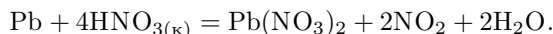
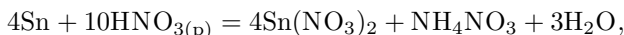
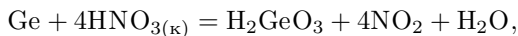
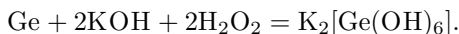


Рисунок 4.4 – Схема взаємодії p^2 -елементів з простими речовинами

У кислотах-окисниках розчиняються всі перелічені метали, але реакція з нітратною кислотою відбувається по-різному:

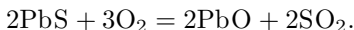


З розчинами лугів реакція відбувається у присутності окисників:

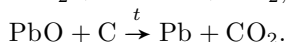
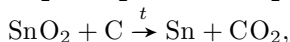
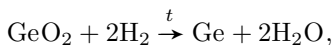


Одержання простих речовин проводиться у три етапи.

1. Обпал сульфідних руд з метою одержання оксидів:



2. Відновленням оксиду одержують забруднену певною кількістю домішок просту речовину



3. На останньому етапі проводять очищення від домішок і цей етап є найскладнішим. Очищення германію закінчують, як правило, зонною плавкою, тоді як олово і свинець просто відливають у зливки ($t_{\text{пл}}(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{Pb}) = 387^\circ\text{C}$).

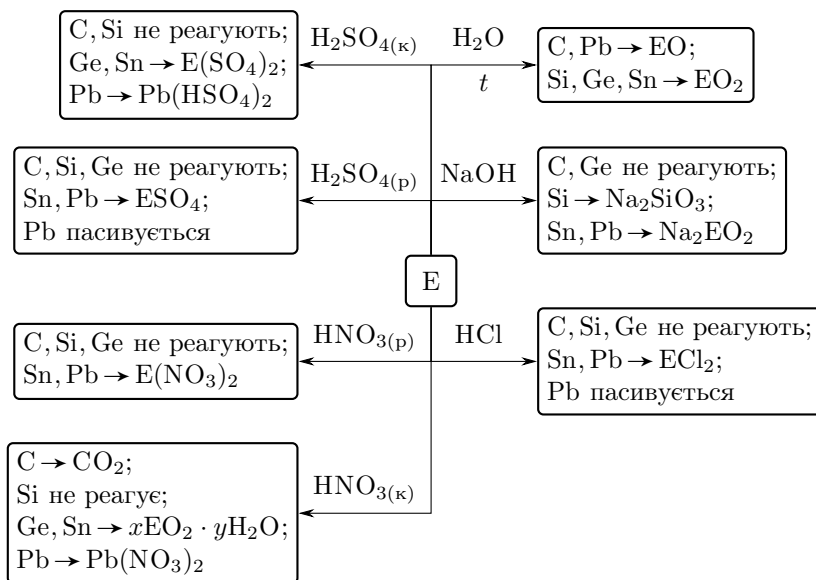
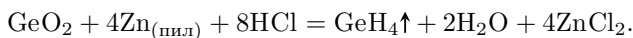


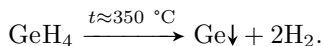
Рисунок 4.5 – Схема взаємодії p^2 -елементів з важливими реагентами

Сполуки

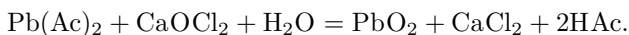
Сполуки з воднем одержують аналогічно сілканам ($\text{Mg}_2\text{E} + \text{HCl}$), але виділити вдалося лише герман. Його з кращім виходом одержують відновленням GeO_2 атомарним воднем:



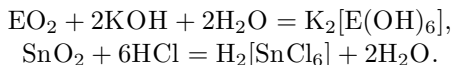
Розкладання GeH_4 – важлива аналітична реакція, за допомогою якої вдається встановити присутність у зразку навіть незначних кількостей германію. При цьому на внутрішній поверхні розігрітої трубки утворюється характерне темне кільце при перепусканні через неї слідів герману:



Нагрівання простих сполук на повітрі призводить до утворення GeO_2 , SnO_2 і PbO (домішки Pb_3O_4). Вищий оксид свинцю одержують жорстким окисненням сполук Pb (+2):

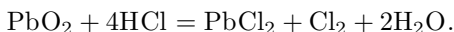


Оксиди та гідроксиди. Оксиди EO_2 мають переважно кислотний характер, причому зі збільшенням атомного номера кислотність оксиду зменшується:

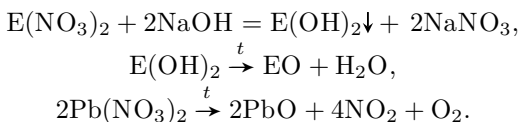


Відповідні кислоти не розчиняються у воді та мають змінний склад $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (як і силікатна кислота). Олов'яна кислота відома у двох модифікаціях – α і β ; перша хімічно активна, а друга – ні.

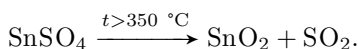
На відміну від інших оксидів елементів, PbO_2 є дуже сильним окисником, особливо у кислому середовищі:



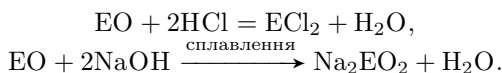
Оксиди E (+2) одержують по-різному. Це може бути зневоднення відповідного гідроксиду, або термічне розкладання солей Pb (+2):



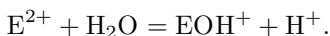
Термічне розкладання сполук Sn (+2) супроводжується, як правило, окисно-відновною реакцією з утворенням похідних Sn (+4):



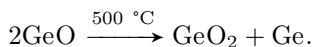
Оксиди E (+2) і відповідні гідроксиди проявляють амфотерні властивості, причому у Pb (+2) переважають основні властивості:



У розчині солі E^{2+} помітно гідролізовані ($pH < 7$):



SnO і GeO – активні відновники, а PbO – ні. Нестабільність ступеню окиснення +2 у германію підтверджує той факт, що GeO – єдиний серед оксидів EO схильний до диспропорціонування:



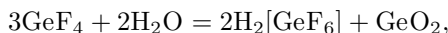
Для плюмбуму відомий оксид складу Pb_3O_4 – сурик – котрий поводить себе у реакціях як суміш оксидів ($\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} + \text{PbO}_2$). Всі оксиди плюмбуму мають характерний колір, наведений у табл. 4.5

Таблиця 4.5 – Колір оксидів плюмбуму

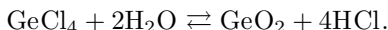
Оксид	Колір
PbO	жовтий
Pb ₃ O ₄	помаранчевий
PbO ₂	коричневий

Галогеніди. Вищі галогеніди одержують синтезом з елементів, але PbCl₄ нестійкий, а бромід і йодид не існують через високу окисну активність Pb (+4).

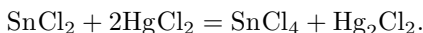
Найважливішим галогенідом цього типу є SnCl₄. Це – рідина, що сильно димить на повітрі внаслідок гідролізу; чистий SnCl₄ використовують як гарний апротонний розчинник. У германію важливе технологічне значення мають GeF₄ і, особливо, GeCl₄. Якщо перша сполука легко гідролізується за схемою гідролізу SiF₄



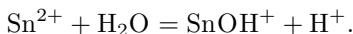
то гідроліз тетрахлориду є оборотним. Зміщенням рівноваги досягають доволі високого ступеню очищення Ge від домішок:



Нижчі галогеніди стійкі лише для стануму та плюмбуму. Найбільше значення має SnCl₂, який використовують у ролі відновника:

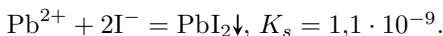


Водні розчини солей Sn (+2) мутніють внаслідок гідролізу:

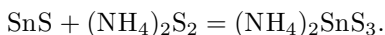
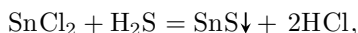


Гідроліз, як правило, зменшують додаванням надлишку кислоти.

Галогеніди Pb (+2) малорозчинні, причому золотистий PbI₂ легко відрізняється від інших галогенідів. Його утворення – якісна реакція на іони Pb²⁺:



Серед сульфідів важливі SnS₂ («мусивне золото») і SnS. Це – нерозчинні у воді сполуки, здатні розчинятися в амоній дисульфіді, що дозволяє відділити станум від іншим елементів:



Солі плюмбуму відрізняються від аналогічних солей стануму малою розчинністю. Так, сульфат і хлорид Sn (+2) легко розчиняються, а PbSO₄ і PbCl₂ – малорозчинні.

4.4. Використання елементів та їх сполук

Карбон.

- Кам'яне вугілля, нафта і газ використовують як паливо.
- Матеріали на основі графіту широко вживані у промисловості: електроди, тиглі, стрижні у ядерних реакторах, електрощітки у двигунах, графітове волокно.
- Активоване вугілля – адсорбент; алмази (природні та, особливо, штучні) – абразивний матеріал.
- CO₂ (сухий лід) – охолоджувач продуктів, активна речовина вогнегасників.
- SiC – абразивний матеріал, а також нагрівальний елемент у електропечах.

Силіцій.

- Скло, фарфор, хімічний посуд містять SiO₂.
- Напівпровідникова техніка – галузь використання дуже чистого кремнію.
- Силіцій – розкислювач (видаляє зайвий кисень) сталі, кислотостійкий легуючий компонент.
- Ситали – закристалізовані скловидні фази; вони характеризуються поєднанням механічної міцності та хімічної стійкості.
- Силіцій входить до складу цегли і цементу.

Германій, станум, плюмбум.

- Германій використовують у напівпровідниковій техніці.
- Станум йде на захисні покриття заліза (лужене залізо), виробництво припоїв, легкоплавких сплавів.
- Плюмбум входить до складу кислотостійких та легкоплавких сплавів, деяких видів скла (кристаль).
- Велика кількість плюмбуму йде на виробництво автомобільних акумуляторів.

5. p^3 -елементи

Елементи цієї групи мають подібну електронну будову: ns^2np^3 . Це зумовлює максимальний ступінь окиснення +5 та мінімальний –3. Здатність утворювати сполуки у нижчому ступені окиснення монотонно зменшується у межах групи з ростом розміру атома і у цьому ж ряду збільшується стабільність ступеня окиснення +3. Стабільність вищого ступеня окиснення змінюється немонотонно: вона підвищена у фосфору та стибію, а для бісмуту цей ступінь окиснення малохарактерний.

5.1. Нітроген

Загальні положення

Атом нітрогену не має d -підрівня на валентному рівні ($2s^22p^3$), тому максимальна валентність цього елемента дорівнює 4. Нітрогену притаманно різноманіття ступенів окиснення (від –3 до +5 включно), але переважно зустрічаються –3, +5 і +3. Ступені окиснення +2 і +4 зустрічаються лише в оксидах NO і NO₂; у реакціях цих оксидів за відсутності окисників чи відновників відбувається диспропорціонування за схемами, представленими на рис. 5.1.

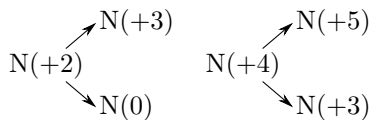


Рисунок 5.1 – Диспропорціонування нітрогену (+2) і нітрогену (+4)

Нітроген – типовий неметал з високою відносною електронегативністю (3,0). На відміну від карбону, нітроген не утворює міцних гомоланцюгів через наявність неподіленої електронної пари на $2s$ -підрівні. Саме ця пара зумовлює донорні властивості N (–3), які проявляються, наприклад, у іоні амонію NH_4^+ і органічних аміносполуках.

Елемент має надзвичайне значення для життя, адже він входить до складу білків. Однак більша частина нітрогену на Землі знаходиться у незв'язаному стані (азот) і входить до складу атмосфери (з вмістом 75%). Звідси породжується проблема «зв'язаного нітрогену», тому що наявні запаси нітрогеновмісної сировини (мінерали, органічна сировина) не можуть задовільнити потреби у ньому.

Проста речовина

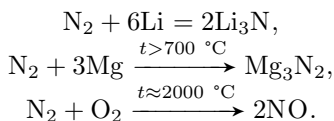
Як проста речовина нітроген існує у вигляді двохатомних молекул (азот) і знаходиться у вигляді газу за нормальних умов. Молекула

N₂ є найбільш стійкою формою існування нітрогену; це – найміцніша з усіх двохатомних молекул. Енергія дисоціації на атоми дуже велика (945 кДж/моль), що має два важливих наслідки.

1. Вільний азот хімічно малоактивний, хоча за електронегативністю поступається лише фтору й оксигену.

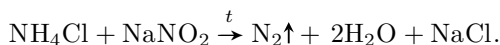
2. Деякі сполуки нітрогену ендотермічні і молекула N₂ є продуктом окиснення численних органічних нітрогенвмісних сполук.

За кімнатної температури N₂ реагує лише з літієм, але в жорстких умовах (висока температура, тиск, каталізатор, електричний розряд) реакції відбуваються з багатьма сполуками.



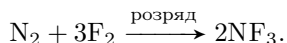
Така поведінка дозволяє використовувати N₂ як інертну атмосферу. У водних розчинах реакції за участю N₂ як вихідної речовини, так і продукту, практично не відбуваються через кінетичний фактор.

У промисловості азот одержують ректифікацією рідкого повітря, а у лабораторії зазвичай за реакцією конпропорціонування

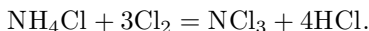


Галогеніди нітрогену

Серед галогенідів стійким є лише NF₃, який має пірамідальну будову, подібно NH₃, але не проявляє властивостей донора електронної пари. Синтезують фторид взаємодією простих речовин у електричному розряді (активація!):

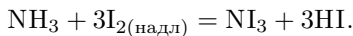


Нестійкий хлорид ($\Delta H_f^\circ(\text{NCl}_3) = 229$ кДж/моль) одержують електролізом водного розчину NH₄Cl і у складі такої суміші негайно використовують для специфічного окиснення.



За такою ж схемою можна одержати сполуку NBr₃, хоча формально її треба віднести до нітридів (а не галогенідів), адже нітроген є більш електронегативним елементом у цій сполуці.

Дією кристалічного I₂ на концентрований розчин амоніаку можна одержати NI₃. Ця сполука (точніше аддукт NI₃ · NH₃) стійка лише у вологому стані та миттєво розкладається з вибухом при висушуванні:



Сполуки з гідрогеном

Нітроген у негативних ступенях окиснення утворює ряд сполук із гідрогеном. Порівняння їх будови і властивостей (окисно-відновних та кислотно-основних) дозволяє виявити певні закономірності.

Амоніак. Сполука NH_3 ($\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -46,2$ кДж/моль) з тривіальною широковживаною назвою «амоніак» є характеристичною сполукою з гідрогеном, а також однією з найважливіших сполук нітрогену. Молекула має тетраедричну будову, причому одна з вершин зайнята неподіленою електронною парою (рис. 5.2). Така будова зумовлює високий дипольний момент і хімічну ненасиченість. За стандартних умов NH_3 – газ з різким характерним запахом. При -33°C амоніак зкрпаплюється і одержана рідина використовується у промисловості. Велика діелектрична проникність (22) дозволяє використовувати NH_3 як гарний неводний розчинник, з якого почалося вивчення хімії неводних розчинів. З огляду на найбільшу серед рідин ентальпію випаровування та теплоємність амоніак є гарним робочим тілом холодильників.

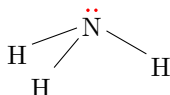
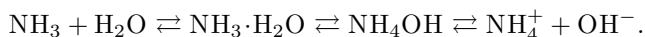


Рисунок 5.2 – Будова молекули амоніаку

У промисловості амоніак одержують синтезом з елементів, причому вихід продукту реакції доволі низький. Наприклад, з вихідної суміші 86% $\text{N}_2 + \text{H}_2$ і 4% NH_3 одержують кінцеву суміш 74% $\text{N}_2 + \text{H}_2$ і 16% NH_3 (10% – домішки). У лабораторії амоніак легко одержати взаємодією розчину луку і солі амонію:



Амоніак краще за інші гази розчиняється у воді завдяки утворенню водневих зв'язків за механізмом $\text{H}_3\text{N} : \text{H} - \text{O} - \text{H}$. NH_3 – гарний донор електронної пари (або акцептор протона) і це визначає хімічну поведінку амоніаку. У його водних розчинах встановлюється наступна рівновага:



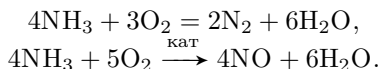
При цьому NH_3 у розчині поводить себе як доволі слабка основа ($pK \approx 5$), тому навіть його концентровані розчини використовують для

осадження амфотерних основ: розчинення осаду не спостерігається через низьку концентрацію гідроксид-іонів.

Взаємодія з кислотами відбувається з утворенням солей амонію (іону NH_4^+). Ці солі мають наступні властивості:

- за розчинністю подібні до солей K і Rb, адже в них близькі радіуси: $r(\text{K}^+) = 1,33$, $r(\text{Rb}^+) = 1,48$, $r(\text{NH}_4^+) = 1,48 \text{ \AA}$;
- безбарвні (виняток – помаранчевий $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і т.ін.);
- у лужному середовищі розкладаються з виділенням амоніаку $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- термічно нестійкі:
 - $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ – аніон-окисник;
 - $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ – немає окисника.

Амоніак проявляє не дуже яскраво виражені відновні властивості, хоча атом нітрогену знаходиться у нижчому ступені окиснення. Так, на повітрі він не горить, а у кисні утворює різні продукти:



За рахунок атомів гідрогену NH_3 може проявляти окисні властивості з утворення трьох рядів похідних – амідів (NaNH_2), імідів (K_2NH) та нітридів (AlN) – котрі відповідають дуже слабкій кислотній функції NH_3 :



Нітриди активних металів солеподібні, але зазвичай їх одержують не через амоніак, а синтезом з елементів. Такі нітриди легко розкладаються водою з утворенням амоніаку:



Нітриди більшості *d*-елементів мають зовсім інший характер: вони хімічно інертні, тугоплавкі та не описуються правилами формальної валентності (є бертолідами – сполуками змінного складу).

Гідразин. Гідразин або діамід N_2H_4 представляє собою токсичну летючу рідину з високою діелектричною проникністю (52). Молекула гідразину побудована з двох трикутників NH_2 (амідні групи), що лежать на паралельних площинах і повернуті основами відносно атомів нітрогену (рис. 5.3).

Гідразин термодинамічно нестійкий і не може бути одержаний з елементів, адже $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) \approx +50 \text{ кДж/моль}$. Але реакція розкла-

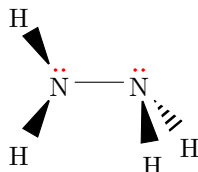
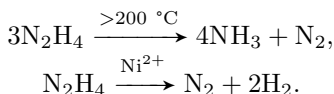
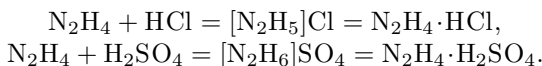


Рисунок 5.3 – Будова молекули гідразину

дання спостерігається лише у присутності *d*-металів (каталізатори) або при помірному нагріванні:

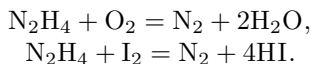


Наявність неподілених електронних пар у атомів нітрогену зумовлює (як і у випадку амоніаку) основні властивості N_2H_4 . Гідразин – більш слабка основа, ніж амоніак ($pK_1 = 7$, $pK_2 = 15$) і цій основі відповідають 2 ряди солей: гідразинію (N_2H_5^+) і гідразонію ($\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$):

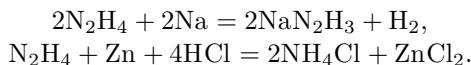


Обидва види солей легко гідролізуються у розчині через слабкість основної функції гідразину.

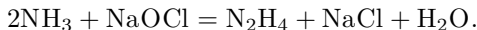
У ОВР гідразин поводить себе подібно амоніаку, але виступає більш сильним відновником (сумарний ступінь окиснення атомів нітрогену у ньому дорівнює -4):



Як і NH_3 , слабкі окисні властивості гідразин проявляє через наявність атомів гідрогену або завдяки N (-2):



Гідразин одержують м'яким окисненням амоніаку:

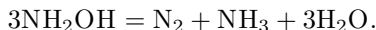


Гідразин і амоніак виступають лігандами у комплексних сполуках типу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ і $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{SO}_4$.

Основне використання гідразину – паливо для ракет.

Гідроксиламін. Сполука NH_2OH має назву «гідроксиламін» через поєднання двох функціональних груп: аміногрупи NH_2 – і гідрок-

согрупи $\text{OH}-$ (рис. 5.4). Подібно гідразину, ця речовина є нестійкою, хоча енергія Гіббса утворення є від'ємною величиною ($\Delta G_f^\circ(\text{NH}_2\text{OH}) = -17 \text{ кДж/моль}$):



Одержують гідроксиламін специфічним катодним відновленням нітратної кислоти, коли атоми гідрогену не встигають рекомбінувати у молекули і відновлюють нітрат-іон:

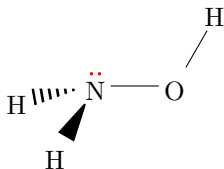
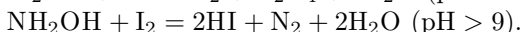
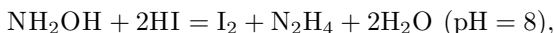


Рисунок 5.4 – Будова молекули гідроксиламіну

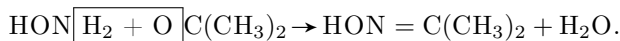
Більш стійкими є водні розчини гідроксиламіну завдяки утворенню характерних для донора електронної пари водневих зв'язків. NH_2OH проявляє ще слабкіші основні властивості, ніж гідразин і амоніак ($pK = 8$). Утворені сильними кислотами солі стійкіші за чисту речовину; наприклад NH_3OHCl є основним торговим препаратом гідроксиламіну.



Окисно-відновна активність залежить від pH , але в цілому для NH_2OH більш характерні відновні властивості:

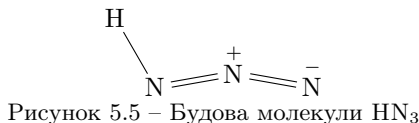


В органічній хімії гідроксиламін використовують для виділення кетонів; він утворює з ними продукти – кетоксими – які добре кристалізуються:

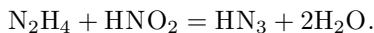


Азид гідрогену. У сполуці HN_3 (не плутати з NH_3 !) формальний ступінь окиснення нітрогену становить $-1/3$, а молекула має структуру, представлену на рис. 5.5.

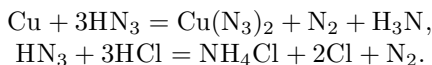
Чиста речовина HN_3 – летюча рідина, яка легко вибухає при ударі з розкладанням на елементи. Аналогічно поведуть себе деякі



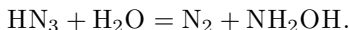
похідні HN_3 і це використовують у піротехніці. Водний розчин HN_3 можна одержати окисненням гідразину:



Ця кислота за силою наближається до ацетатної, а за окисною активністю – до нітратної. Суміш HN_3 і хлоридної кислоти діє як царська горілка (виділяє атомарний хлор):



Кислота повільно розкладається навіть у розчині за схемою:



Солі кислоти – азида – більш стійкі, але при сильному струсі вони розкладаються з вибухом. Найбільш вживаним азидом є $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, який використовують як активну речовину капсулів у патронах.

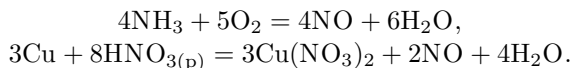
Оксиди нітрогену

Відомі всі оксиди нітрогену зі ступенями окиснення від +1 до +5 включно.

Одержання. Оксид N_2O (рос. «веселящий газ») має позитивне значення енергії Гіббса утворення ($\Delta G_f^\circ(\text{N}_2\text{O}) = +17$ кДж/моль), однак не розкладається за стандартних умов. Його одержують термічним розкладанням амоній нітрату:

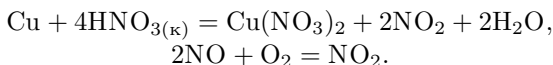


З усіх оксидів нітрогену лише NO можна одержати синтезом з елементів при високій температурі, однак у промисловості його одержують окисненням амоніаку, а у лабораторії – відновленням розведеної нітратної кислоти малоактивним металом:



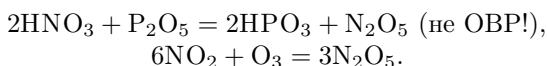
Оксид N_2O_3 існує лише при доволі низьких температурах (нижче -100 °C); при більш високих температурах він диспропорціонує на рівні об'єми NO і NO_2 . Тому одержання N_2O_3 зводиться до охолодження еквімолярної суміші NO і NO_2 .

Діоксид нітрогену одержують при розчиненні малоактивного металу у концентрованій нітратній кислоті (лабораторний спосіб), або окисненням NO на повітрі (промисловий спосіб):

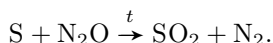


Цей оксид значною мірою димеризований; дисоціації сприяє підвищення температури і при 150 °С настає повна дисоціація безбарвного димеру на мономер бурого кольору.

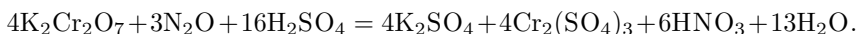
Вищий оксид нітрогену є кристалічною сполукою, що легко сублімується, а ще легше розкладається на NO₂ і кисень. Одержують N₂O₅ дегідратацією нітратної кислоти або окисненням нітроген діоксиду потужним окисником – озоном:



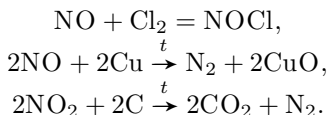
Окисно-відновні властивості. Усі оксиди нітрогену є більш-менш сильними окисниками; відновні властивості виражені в них набагато слабше. N₂O при звичайній температурі малоактивний, але з підвищенням температури виступає як окисник:



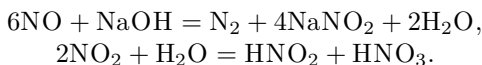
Окиснюється N₂O лише сильними окисниками:



Монооксид та діоксид нітрогену поводять себе аналогічно, однак їх активність набагато вища:



У NO і NO₂ проявляється схильність до диспропорціонування:



Молекула NO може входити у комплекси як ліганд, наприклад: [Cr(NH₃)₅NO]SO₄.

Стійкість радикалів NO і NO₂ зумовлена високою міцністю зв'язків у них (кратність зв'язків складає 2,5 і 1,5 відповідно), хоча сполуки з непарними електронами (радикали) зазвичай хімічно дуже

активні. Інші сполуки нітрогену з парними позитивними ступенями окиснення є вкрай нестійкими.

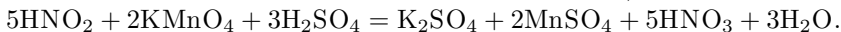
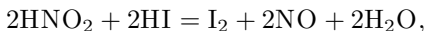
Вищий оксид нітрогену виступає енергійним окисником, реакції з його участю часто йдуть з вибухом. Сам N_2O_5 розкладається при нагріванні з вибухом:



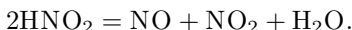
Кислоти нітрогену

У позитивних ступенях окиснення нітроген утворює ряд кислот, важливіші з яких HNO_2 і HNO_3 . Лише ці кислоти можна одержати розчиненням відповідних оксидів у воді; інші оксиди нітрогену несолетвірні. Нітратну (III) кислоту відносять до слабких ($pK = 4$), хоча вона сильніша за ацетатну. Нітратна ж кислота за силою поступається лише кислоті HClO_4 і належить до найсильніших у водних розчинах.

HNO_2 (та її солі) частіше виступає як окисник, однак більш сильні окисники переводять її у нітратну кислоту:



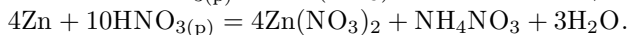
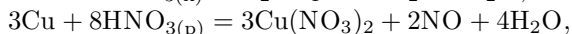
HNO_2 – нестійка сполука і розкладається у момент утворення за наступною схемою:



Солі HNO_2 називають нітратами (III) або нітритами. Основний продукт – натрій нітрит – одержують перепусканням суміші NO і NO_2 через розчин натрій гідроксиду:

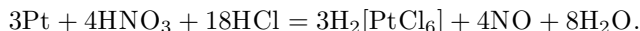


Нітратна кислота – дуже сильний окисник, причому виключно за рахунок N (+5). Продукти відновлення кислоти залежать від її концентрації й активності відновника. Як правило, концентрована HNO_3 відновлюється до NO_2 , а розведена – до NO . Активні відновники дозволяють досягнути й більш низьких ступенів окиснення нітрогену до -3 включно:

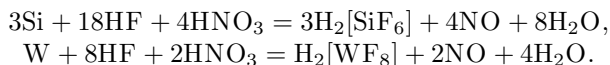


Неметали окиснюються HNO_3 тим краще, чим вище концентрація кислоти і температура, однак деякі метали пасивуються у концентрованій кислоті (Fe, Cr, Al) на холоді.

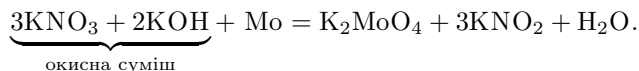
Суміш $\text{HNO}_{3(\text{к})}$ і $\text{HCl}_{(\text{к})}$ у співвідношенні 1:3 називають царською горілкою. Ця суміш – виключно сильний окисник завдяки утворенню атомарного хлору і використовують її для розчинення найбільш благородних металів:



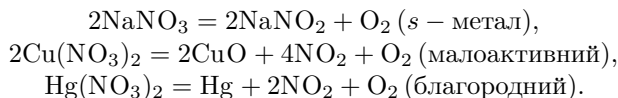
Суміш HNO_3 і HF добре розчиняє прості речовини і деякі сполуки елементів, здатних утворювати фторидні комплекси:



Солі нітратної кислоти – нітрати – відомі для всіх металів. Вони безбарвні (якщо не забарвлений катіон) і добре розчиняються у воді. У розчинах окисні властивості нітрат-іону практично не проявляються, а у розплавах нітрати є сильними окисниками:



Продукти реакції термічного розкладання нітратів залежать від природи катіону:



5.2. Фосфор

Загальні положення

Порівняно з нітрогеном, фосфор має вакантний $3d$ -підрівень і тому хімія його сполук має ряд особливостей. По-перше, з'являються нові типи гібридизації (sp^3d , sp^3d^2) і максимальна валентність збільшується до 5 і навіть 6 ($[\text{PF}_6]^-$). По-друге, фосфор проявляє схильність до утворення полімерних структур за рахунок додаткових π -зв'язків, в утворенні яких беруть участь d -орбіталі фосфору.

Сполуки фосфору у низьких ступенях окиснення поведуть себе як відновники, а у вищому ступені окиснення фосфор не проявляє помітно виражених окисних властивостей.

Проста речовина

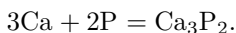
У вигляді простої речовини фосфор існує у вигляді декількох алотропних модифікацій. Білий фосфор (найбільш хімічно активна

модифікація) утворених чотирьохатомними тетраедричними молекулами. Червоний і чорний фосфор – полімери, що зумовлює зменшення реакційно активності цих форм і збільшенню їх стабільності.

Попри високу електронегативність (2,2), фосфор переважно виявляє відновні властивості:



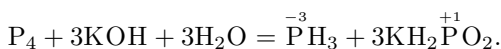
Окисні властивості фосфор проявляє лише у реакціях з сильними відновниками:



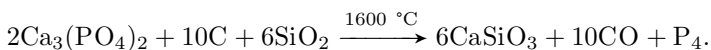
З H_2O і неокиснюючими кислотами фосфор, як типовий неметал, не реагує, а кислоти-окисники переводять його у фосфатну кислоту:



Різке падіння окисної активності при переході від нітрогену до фосфору при одночасному збільшенні відновної активності дозволяють фосфору диспропорціонувати, зокрема у лужних розчинах:

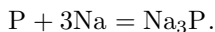


Білий фосфор одержують відновленням основного мінералу – фосфориту ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Відновлення ведуть коксом у присутності шлакоутворювача SiO_2 :

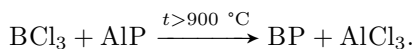


Сполуки фосфору у негативних ступенях окиснення

Сполуки фосфору з металами за властивостями подібні до нітридів. Синтез проводять з простих речовин:

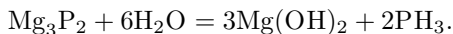


Фосфіди менш електронегативних неметалів одержують реакціями обміну з фосфідами металів:

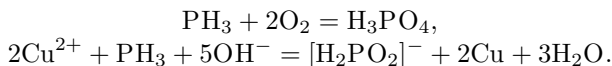


На відміну від амоніаку, PH_3 (фосфін) неможливо одержати синтезом з елементів, адже $\Delta G_f^\circ(\text{PH}_3) = 17\text{ кДж/моль}$. Внаслідок своєї термодинамічної нестійкості фосфін проявляє схильність до окиснення і цим відрізняється від амоніаку.

Одержують фосфін непрямим шляхом – гідролізом солеподібних фосфідів або диспропорціонуванням фосфору:



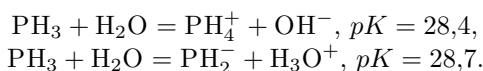
На повітрі фосфін згоряє до фосфатної кислоти, але його можна окиснити і більш м'якими окисниками:



Фосфін – слабкий донор електронної пари, тому він не утворює міцних водневих зв'язків як NH_3 , погано розчиняється у воді, а солі фосфонію PH_4^+ легко розкладаються лугами:



Кислотна і основна функції фосфіну виражені приблизно однаково, отже він – ідеальний амфоліт:

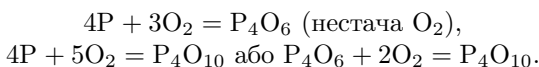


Фосфін надзвичайно отруйний і, крім того, погано адсорбується на активованому вугіллі, тобто не поглинається звичайним протигазом.

Оксиди фосфору

Фосфор має дуже високу спорідненість до кисню завдяки міцності зв'язку $\text{P} - \text{O}$ і це накладає відбиток на хімію фосфору у позитивних ступенях окиснення.

Відомі два оксиди фосфору, котрі одержують при спалюванні фосфору у надлишку кисню чи при його недостатчі:



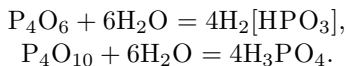
Обидва оксиди – тверді речовини молекулярної будови, схильні до полімеризації; при цьому атом фосфору завжди знаходиться у стані sp^3 -гібридизації. Навіть у газоподібному стані пентаоксид фосфору складається з молекул P_4O_{10} .

Триоксид фосфору схильний до подальшого окиснення у сполуки фосфору (+5):

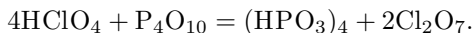


Оксид фосфору (+5) окисних властивостей зазвичай не проявляє (стабільний ступінь окиснення!).

За своїм характером оксиди фосфору – кислотні сполуки:



Пентаоксид фосфору відомий як найбільш сильний хімічний осушувач, який здатний віднімати навіть зв'язану воду:



Фосфорні кислоти

Для фосфору відомі численні кислоти зі ступенями окиснення центрального атома +1, +3, +4 і, особливо, +5. У всіх оксигеновмісних кислотах фосфор проявляє валентність V, хоча його ступені окиснення є різними (рис. 5.6).

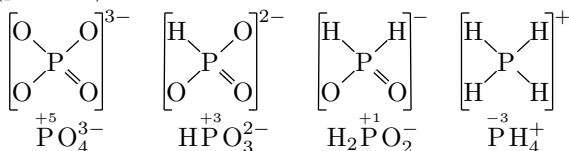
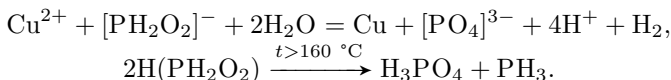


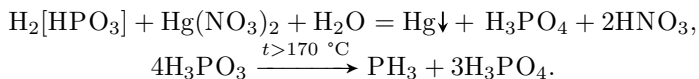
Рисунок 5.6 – Фосфорвмісні іони різного складу але однакової тетраедричної будови

Стійкість іонів (та відповідних кислот) закономірно зростає по мірі збільшення кількості атомів оксигену, що входять до складу аніону. У цьому ж ряду підвищується ступінь окиснення фосфору, отже іони з більшим ступенем окиснення фосфору є стабільнішими.

Фосфатна (+1) (або фосфорнуватиста) кислота $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$ є сильною ($pK = 1,1$) одноосновною кислотою. Вона сама та її солі – сильні відновники, схильні до диспропорціонування за відсутності окисника:

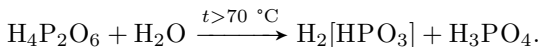


Фосфатна (+3) (або фосфориста) кислота – двоосновна кислота середньої сили ($pK = 2,6$). Як і фосфатна (+1), ця кислота і її солі виступають сильними відновниками, схильними до диспропорціонування при нагріванні:

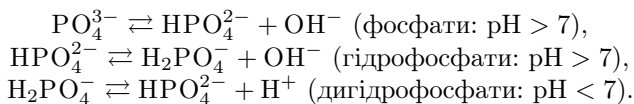


Фосфатна (+4) (або фосфорнувата) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ представляє собою чотирьохосновну кислоту середньої сили, в якій атоми фосфору зв'язані безпосередньо між собою. Вона не проявляє ані окисних, ані

відновних властивостей, хоча розкладається при нагріванні водних розчинів:

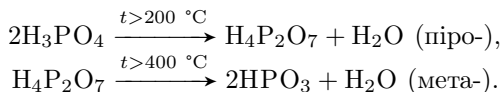


Фосфатна (+5) кислота є найважливішою сполукою фосфору. H_3PO_4 – кінцевий продукт гідратації пентаоксиду фосфору, проявляє властивості кислоти середньої сили за першим ступенем ($pK_1 = 2,2$) і слабкої за другим та третім ступенем ($pK_2 = 7,3$, $pK_3 = 12,4$). Це означає, що лише однозаміщені солі H_3PO_4 не гідролізуються, а фосфати і гідрофосфати піддаються гідролізу.



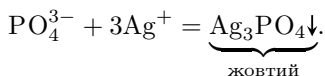
Чиста H_3PO_4 – легкоплавкі кристали, що поглинають воду з повітря і змішуються з водою у будь-яких співвідношеннях.

Дегідратація H_3PO_4 призводить до утворення спочатку поліфосфатних ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і т.п.) кислот, а при подальшому нагріванні – метафосфатної кислоти HPO_3 .



Метафосфатна кислота є сильною, а поліфосфатні – кислотами середньої сили. Окисних властивостей за рахунок кислотного залишку фосфатні кислоти не проявляють, на відміну від нітратної кислоти.

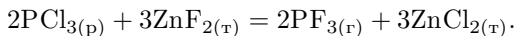
Якісною реакцією на фосфат-іон є утворення жовтого кристалічного осаду Ag_3PO_4 :



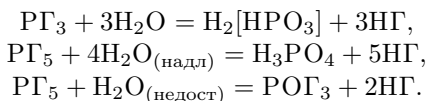
Серед солей H_3PO_4 розчинні фосфати лужних металів і амонію; дигідрофосфати більшості металів також добре розчиняються у воді.

Сполуки з неметалами

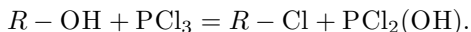
Фосфор утворює два ряди сполук з неметалами, де ступінь його окиснення становить +3 і +5, наприклад PCl_3 , PBr_5 . Одержання галогенідів зводиться, як правило, до взаємодії простих речовин, за винятком PF_3 (фтор переводить P одразу до ступеня окиснення +5):



Подібні сполуки легко і повністю гідролізуються до відповідної кислоти фосфору, або (у випадку недостатчі води) до оксогалогеніду фосфору:



Три- та пентагалогеніди фосфору є зручними реагентами при синтезі похідних за реакцією обміну із заміщенням на галоген. Наприклад у органічній хімії галогеніди фосфору використовують для перетворення спиртів на галогенпохідні:



5.3. Підгрупа арсену

Загальні положення

Представники цієї підгрупи – арсен, стибій і бісмут – належать до металоподібних елементів, для яких не характерні негативні ступені окиснення; зокрема бісмут є металом. Тому стійкість нижчого ступеня окиснення закономірно зменшується від As до Bi. Стійкість вищого ступеня окиснення також зменшується, особливо у бісмуту, через ефект проникнення пари *s*-електронів під шар внутрішніх заповнених електронних рівнів. У назві елемента Sb та його похідних використовують два різних латинських корені: стибій (елемент) та антимоній (похідні).

Сполуки елементів цієї підгрупи знаходять специфічне використання. Так, всі сполуки арсену отруйні, тому їх використовують для боротьби зі шкідниками. Крім того, сполуки арсену знаходять використання у напівпровідниковій техніці.

Прості речовини

Усі три елементи утворюють найбільш стійку металоподібну модифікацію; для стибію й арсену відомі модифікації типу білого фосфору. Прості речовини легкоплавкі: стибій и бісмут мають температури плавлення нижчі, ніж у алюмінію (630 і 270 °C відповідно). Арсен при атмосферному тиску не плавиться, а випаровується при 613 °C. При $t > 550$ °C цей процес стає помітним, але й при 25 °C парціального тиску пари арсену вистачає для отруєння робочих приміщень.

Усі прості речовини характеризуються позитивним значенням електродного потенціалу (табл. 5.1), тому з кислотами-неокисниками вони не реагують.

Таблиця 5.1 – Стандартні потенціали елементів підгрупи арсену

Елемент	As	Sb	Bi
$E^\circ(E^{3+}/E)$, В	0,3	0,24	0,2

Схеми взаємодії усіх p^3 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 5.7 і рис. 5.8.

По відношенню до нітратної кислоти ці речовини поведуть себе по-різному:

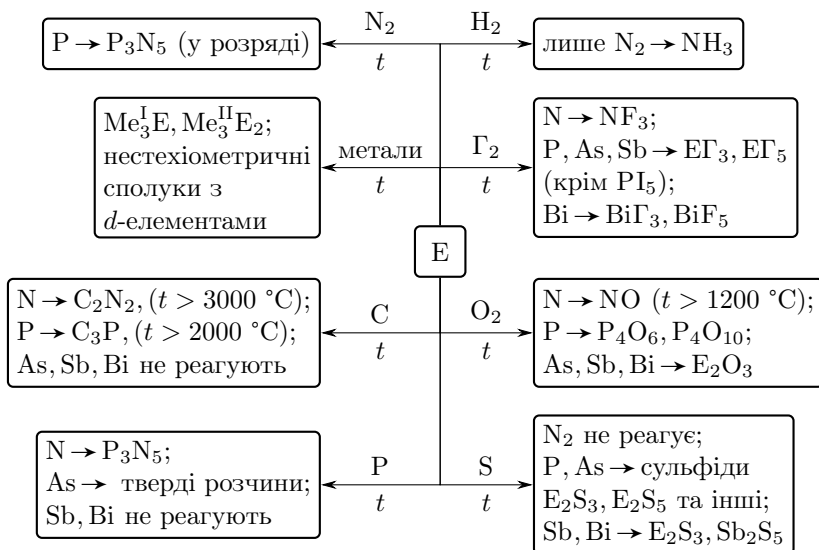
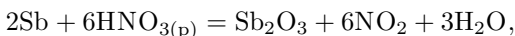
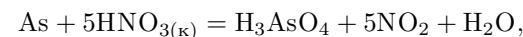
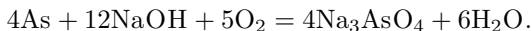


Рисунок 5.7 – Схема взаємодії p^3 -елементів з простими речовинами

З лугами реагує лише арсен у жорстких умовах – при сплавленні у присутності кисню:



Усе це підкреслює посилення металічних властивостей зі збільшенням порядкового номеру елемента.

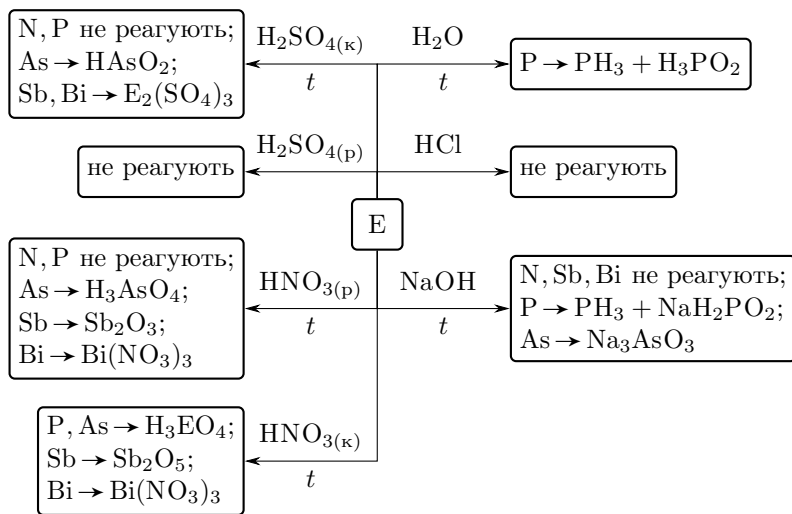
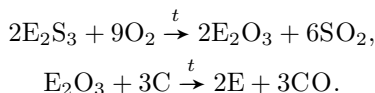


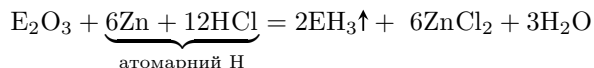
Рисунок 5.8 – Схема взаємодії p^3 -елементів з важливими реагентами

Одержання простих речовин ґрунтується на відновленні оксидів, які одержують обпалом природних сульфідних руд:

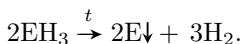


Сполуки елементів підгрупи арсену

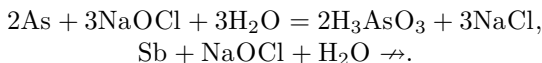
Сполуки у негативних ступенях окиснення. Ступінь окиснення -3 малохарактерний для арсену і не характерний для інших елементів підгрупи. Нестійкість гідридів As і Sb використовують для аналітичного визначення елементів: утворені при відновленні атомарним воднем летючі гідриди



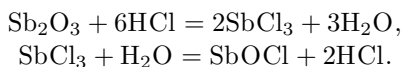
пропускають через нагріту трубку, де вони розкладаються з утворенням темного кільця



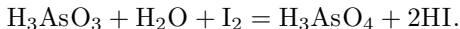
Це кільце руйнується розчином NaOCl або H_2O_2 , якщо воно утворене арсеном і не розкладається, якщо утворено стибієм (аналітична проба Марша):



Сполуки Е (+3) і Е (+5). Оксидам E_2O_3 відповідають гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$. У арсена ці сполуки мають переважно кислотний характер (H_3AsO_3), а у бісмуту – основний ($\text{Bi}(\text{OH})_3$). І кислотні, і основні властивості гідроксидів виражені дуже слабо. На відміну від $\text{As} (+3)$, похідні $\text{Sb} (+3)$ та $\text{Bi} (+3)$ здатні утворювати катіони у водних розчинах. При цьому характерною рисою $\text{Sb} (+3)$ і $\text{Bi} (+3)$ є утворення катіонів стибілу SbO^+ та бісмутілу BiO^+ внаслідок гідролізу:



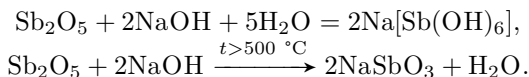
Ступінь окиснення +3 є стабільним для бісмуту, а сполуки арсену і (у меншій мірі) стибію проявляють відновні властивості:



Сполуки $\text{Bi} (+3)$ окиснюються лише у лужному середовищі за допомогою потужних окисників:

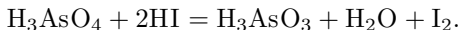


Оксидам E_2O_5 відповідають гідроксиди лише з кислотною функцією. Арсенатна кислота H_3AsO_4 за силою відповідає ортофосфатній і є трьохосновною. Солі $\text{Sb} (+5)$ походять не від кислоти H_3SbO_4 , а від $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, яка у вільному стані невідома. Солі кислоти HSbO_3 (метаантимонатна) одержують лише при сплавленні:



Нерозчинний осад, що випадає при обробці антимонатів сильною кислотою, має змінний склад. Невідома і бісмUTOва кислота (проте відомі її похідні), але з іншої причини. В ряду $\text{As} (+5)$, $\text{Sb} (+5)$, $\text{Bi} (+5)$ різко зростає окисна активність, особливо у кислому середовищі. Так, сполуки $\text{As} (+5)$ проявляють не дуже сильні окисні властивості і тому сполуки $\text{As} (+3)$ у нейтральному середовищі окиснюються йодом і

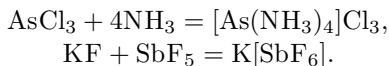
лише при низьких значеннях рН йодид-іон окиснюється сполуками As (+5):



Похідні ж Bi (+5) є потужними окисниками у кислому середовищі навіть порівняно з іоном MnO_4^- :

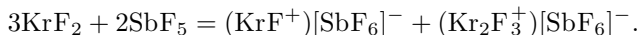


З галогенідів відомі як вищі, так і нижчі галогеніди для арсену і стибію, але лише нижчі галогеніди для бісмуту (і BiF_5). За властивостями ці сполуки нагадують похідні фосфору, відмінність полягає у схильності до комплексоутворення. Для тригалогенідів характерне утворення як катіонних, так і аніонних комплексів, а для пентагалогенідів – лише аніонних:

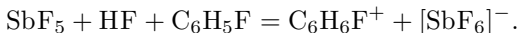


Це легко пояснюється з електростатичної точки зору: більш високий позитивний заряд центрального атома у пентагалогенідах стабілізується присутністю аніонів як лігандів.

SbF_5 характеризується високою спорідненістю до F^- і при цьому є хімічно стійкою частинкою (не окиснюється, адже стибій знаходиться у вищому ступені окиснення). Таку особливість використовують для стабілізації вкрай нестійких частинок за рахунок комплексоутворення:



За допомогою SbF_5 вдається одержати й так звані «суперкислоти» ($\text{HF} + \text{SbF}_5$, $\text{HSO}_3\text{F} + \text{SbF}_5$ і т.п.) з дуже великими константами дисоціації. Суперкислоти здатні протонувати навіть слабо основні органічні сполуки:



5.4. Використання елементів та їх сполук

Нітроген і фосфор належать до життєво важливих елементів. Втрату цих елементів у ґрунті компенсують внесенням, зокрема, мінеральних добрив. Нітроген може входити до складу добрив як у вигляді амонію, так і у вигляді нітрату. Фосфор завжди входить до складу добрив у вигляді фосфат-іону.

Нітроген.

- Азот використовують як інертне середовище (наприклад при транспортуванні палива).

- Нітрати використовують у піротехніці. Тринітротолуол (ТНТ) – відома вибухівка.

- Амоніак обмежено використовують у медицині для повернення людини до свідомості.

- Нітратна кислота – дуже широко вживана сполука у різноманітних галузях діяльності людини.

Фосфор.

- Червоний фосфор використовують у виробництві сірників (бокова поверхня коробки).

- Фосфати використовують для пом'якшення води; зокрема вони входять до складу пральних порошків.

- Також фосфати використовують у якості пасиваторів для захисту металів від корозії.

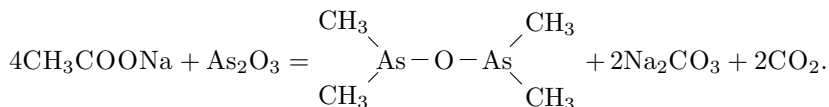
- Серед фосфорорганічних сполук є багато сильно отруйних речовин, що знаходять використання у боротьбі зі шкідниками.

Арсен.

- Сполуки арсену використовують у напівпровідниковій техніці.
- У дуже незначних дозах арсен входить до складу деяких специфічних ліків.

- Численні отруйні сполуки арсену використовують як гербіциди, бойові отруйні сполуки.

- У аналітичній хімії відома так звана «какоділова реакція» на ацетати, у якій утворюється похідне радикалу какоділу – $\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$:



Стибій.

- Стибій знаходить використання у напівпровідниковій техніці.

- Входить до складу важливого сплаву «бабіт».

- Оксид стибію використовують у виробництві вогнетривів.

Бісмут.

- Металічний бісмут входить до складу деяких сплавів у якості легуючого компонента.

- Бісмут є компонентом численних високотемпературних надпровідних сплавів.

6. p^4 -елементи

Елементи оксиген, сульфур, селен, телур і полоній мають наступну будову валентної електронної оболонки: ns^2np^4 . Для представників цієї групи використовують спільну назву «халькогени» (грец. бронза). На відміну від нітрогену, оксиген ніколи не проявляє вищого ступеню окиснення +6, однак інші представники групи можуть його проявляти. Мінімальний ступінь окиснення –2 більш стабільний, ніж –3 у сполуках p^3 -елементів.

6.1. Оксиген

Оксиген займає особливе місце у хімії. Це – найбільш розповсюджений елемент на Землі, а його сполука з гідрогеном – вода – зустрічається на кожному кроці. Значення оксигену для життя неможливо переоцінити.

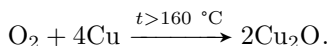
Оксигеновмісні сполуки елементів настільки важливі, що вони вивчаються для кожного елемента і складають велику частину неорганічної хімії.

Різноманіття ступенів окиснення для оксигену не характерне; за одиничними винятками це негативні числа –1 і –2. Валентність оксигену у молекулярних сполуках дорівнює, як правило, двом.

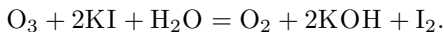
Проста речовина

Молекула O_2 представляє собою газ, який доволі погано розчиняється у воді (3 об'єми у 100 об'ємах води при 20 °C). Цієї розчинності, однак, вистачає для перебігу багатьох процесів від дихання риб до корозії тих металів, що у чистій воді не кородують.

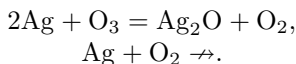
Молекула кисню менш міцна, ніж N_2 ($E_{зв} = 498$ кДж/моль), тому реакційна здатність молекулярного кисню набагато вища за активність азоту. Безпосередньо кисень реагує з усіма простими речовинами, за винятком благородних газів і найбільш благородних металів (Au, Pt). Активність кисню помітно збільшується з підвищенням температури:



При дії тихого електричного розряду на кисень утворюються більш активна алотропна модифікація оксигену – речовина з характерним запахом, що має назву «озон» O_3 . Озон сильно ендотермічний ($\Delta H_f^\circ(O_3) = +142$ кДж/моль), тому значно активніший за кисень. Якісною реакцією на озон є посиніння вологого йодкрохмального папірця внаслідок перебігу реакції



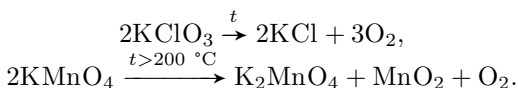
Металічне срібло не реагує за звичайних умов з киснем, проте окиснюється озоном, чорніє при цьому і дозволяє встановити наявність озону у кисні:



Озон можна розглядати як оксид кисню (+4), у якому два атоми кисню мають ступені окиснення -2 , а один $+4$. Саме тому молекула озону, на відміну від кисню, має невеликий дипольний момент ($1,75 \cdot 10^{-30}$ Кл·м або 0,5 Д).

Озон є екологічним окисником, адже продуктом його відновлення є нешкідливий кисень (це правило справедливе для реакцій озону з неорганічними реагентами). Тому озон використовують, наприклад, для знезараження питної води.

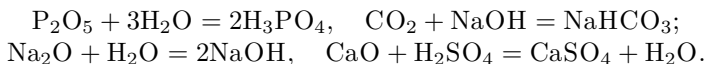
У промисловості кисень одержують фракційною перегонкою повітря, а у лабораторії – розкладанням багатих киснем сполук (KMnO_4 , KClO_3 тощо):



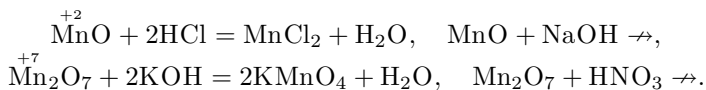
У рідкому стані кисень має блакитний колір (колір неба), а озон – більш глибокий синій.

Сполуки кисню

Оксиди. Оксиди неметалів містять ковалентні полярні зв'язки, а оксиди металів, як правило, іонні. Тому оксиди першого типу – молекулярні речовини, а другого – кристали. Оксиди неметалів мають кислотний характер, а металів – основний:

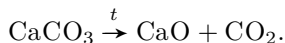


З підвищенням ступеню окиснення елемента в оксиді кислотні властивості сполуки посилюються, тому оксиди металів у високих ступенях окиснення проявляють кислотні властивості (PbO_2 , CrO_3):

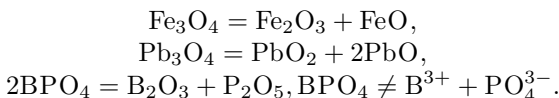


Існують і несолетвірні оксиди, що не вступають у реакції кислот-но-основної взаємодії (CO, NO і т.п.).

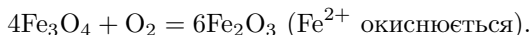
Оксиди одержують як синтезом з елементів, так і розкладанням складних сполук:



До змішаних оксидів відносять сполуки, котрі за будовою фактично є сумішшю оксидів здатних до самостійного існування.

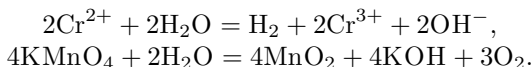


Структура таких сполук може відрізнятися від структури вихідних оксидів, однак хімічні властивості визначаються властивостями компонентів:

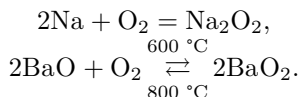


Особливе місце серед оксидів займає вода. Будова молекули H_2O унікальна: вода у різних агрегатних станах здатна утворювати міцні тривимірні водневі зв'язки, котрі обумовлюють її аномальні властивості.

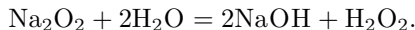
Окисно-відновна активність води невелика. Однак водні розчини солей Cr^{2+} нестійкі так само, як і розчини KMnO_4 :



Пероксиди, надпероксиди, озоніди. Сполуки, що містять групу атомів $[\text{O} - \text{O}]^{2-}$, відносять до пероксидних. Такі похідні можна одержати при взаємодії кисню з деякими металами (Ba, Na):



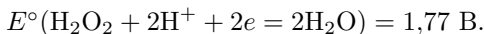
Гідроліз пероксидів у водних розчинах відбувається з утворенням гідроген пероксиду H_2O_2 :



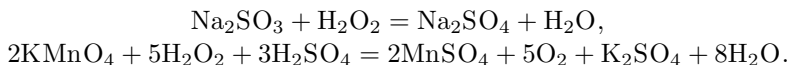
H_2O_2 змішується з водою у будь-яких співвідношеннях (водневі зв'язки) і при цьому проявляє властивості дуже слабкої кислоти ($pK = 10^{-12}$). Стабільні лише розчини помірної концентрації та чистий H_2O_2 без домішок. Нестійкість H_2O_2 пов'язана з характерною для всіх пероксидів високою окисною активністю, а також схильністю до розкладання на оксид і кисень:



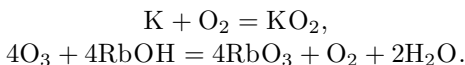
Окисні властивості пероксидів, особливо у кислому середовищі, визначаються великим значенням стандартного потенціалу:



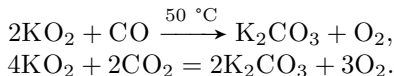
Найчастіше пероксиди виступають як окисники і лише у присутності більш сильних окисників проявляють свої відновні властивості:



Надпероксид- і озонід-йони є продуктами приєднання електрону до молекули кисню і озону відповідно. Проте утворені частинки відомі лише у парі з найактивнішими елементами-відновниками – K, Rb, і Cs. Надпероксиди і озоніди одержують прямим синтезом за участю кисню чи озону:

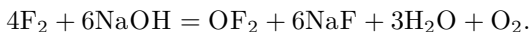


Окисна активність цих сполук набагато вища активності пероксидів, причому одним з продуктів реакції обов'язково є кисень:

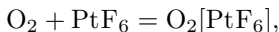


Виділення кисню з одночасним поглинанням CO_2 використовують для регенерації повітря (див. стор. 8).

Сполуки кисню у позитивних ступенях окиснення екзотичні та поки не знайшли практичного використання. Це фториди кисню $^{+2}\text{OF}_2$ і O_nF_2 ($n = 2 \dots 8$), які одержують синтезом з елементів при низьких температурах або (лише OF_2) за реакцією:



Фториди оксигену нестійкі та виявляють сильні окисні властивості. Інша сполука оксигену $O_2[PtF_6]$ була синтезована випадково британським хіміком Бартлеттом за схемою



але після встановлення її складу поклала початок планомірного синтезу сполук благородних газів за допомогою одного з найпотужніших окисників PtF_6 .

6.2. Сульфур

З електронною будовою $3s^23p^43d^0$ сульфур є електронним аналогом оксигену, але має ряд особливостей. Валентні можливості сульфуру розширені завдяки наявності *d*-підрівня. Наявність цього підрівня зумовлює високу міцність як гетероатомних, так і гомоатомних ланцюгів. При цьому у гомоланцюгах стійкими є одинарні зв'язки; кратні зв'язки стабілізуються у парі з атомами-донорами електронної пари. Деякі сполуки сульфуру утворюються через заміну атомів оксигену на атоми сульфуру, наприклад: CH_3SH з CH_3OH і $Na_2S_2O_3$ з Na_2SO_4 . У такому випадку назва сполуки містить частинку «тіо»: метантіол, натрій тіосульфат тощо.

Найважливішими ступенями окиснення сульфуру у сполуках є -2 , $+4$ і $+6$.

Проста речовина

Сульфур – розповсюджений елемент на Землі. Окрім різноманітних своїх сполук, сульфур зустрічається в значних кількостях у самородному стані (сірка). Стійкою формою існування елемента у простій речовині є коронподібні молекули S_8 (рис. 6.1), хоча відомо ще декілька алотропних модифікацій.

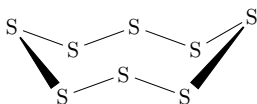
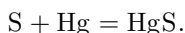
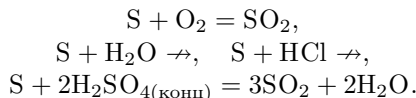


Рисунок 6.1 – Будова молекул S_8 та вигляд простої речовини сульфур

Як і кисень, сірка виступає активним неметалом, особливо при нагріванні. З більшістю елементів (навіть малоактивними!) при цьому утворюються сульфіди:



На відміну від кисню, сірка окиснюється різними речовинами – галогенами, киснем, кислотами-окисниками тощо:



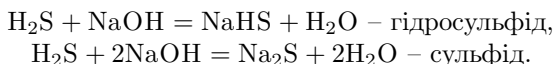
Для сірки характерна реакція диспропорціонування у лужному середовищі через стійкість як позитивних, так і негативного ступеню окиснення:



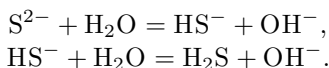
Сполуки сульфуру

Сульфіднi. Сполуки сульфуру у від'ємних ступенях окиснення (у першу чергу S (–2)) різноманітні за складом і властивостями.

Характеристична сполука з гідрогеном має склад H_2S . На відміну від води, гідрогенсульфід не утворює сітки водневих зв'язків, тому є газом за звичайних умов. У водному розчині H_2S поводить себе як слабка кислота ($pK_1 = 7,3$, $pK_2 = 13,8$), від якої утворюється два ряди солей – сульфіднi та гідросульфіднi:

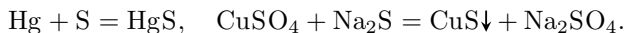


Обидва ряди солей у розчині гідролізуються через слабкість кислоти за обома ступенями:

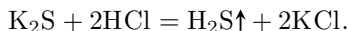


Різну розчинність сульфідів покладено в основу так званої **гідрогенсульфідної схеми аналізу** (рос. сероводородная схема анализа).

Сульфіднi одержують як безпосереднім синтезом з елементів, так і обмінними реакціями у розчинах:



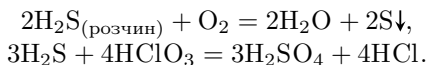
Сам гідрогенсульфід легко одержати витісненням його більш сильною кислотою – це основний спосіб одержання H_2S у лабораторії:



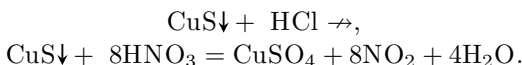
Так само, як і оксиди, сульфіднi поділяються на основні та кислотні. Їх властивості нагадують властивості відповідних оксидів – основний сульфід може реагувати з кислотним з утворенням тіосолі:



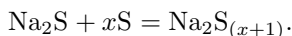
За рахунок атома сульфуру H_2S може проявляти лише відновні властивості, причому ці властивості добре виражені. Навіть у розчині H_2S повільно окиснюється до сірки; активними ж окисниками сульфур переводиться у більш високі ступені окиснення:



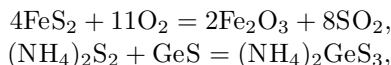
Сказане вірно і для сульфідів; їх здатність окиснюватися використовують для переводу в розчин нерозчинних у кислотах сульфідів:



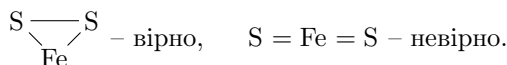
Концентровані розчини сульфідів лужних металів здатні розчиняти сірку з утворенням полісульфідів:



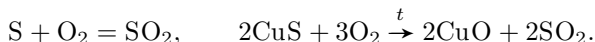
Ці сполуки містять ланцюги з атомів сульфуру і ступінь окиснення S при цьому приймає нецілі від'ємні значення. Для полісульфідів характерні не лише відновні, але й окисні властивості:



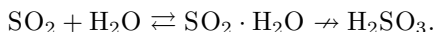
Дисульфід феруму FeS_2 (пірит) є мінералом, що використовують для одержання сполук як феруму, так і сульфуру. Звернемо увагу, що пірит – саме дисульфід, а не похідне Fe (+4):



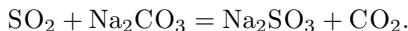
Сполуки сульфуру в позитивних ступенях окиснення.
Продуктом окиснення сірки і сульфідів на повітрі або у кисні завжди є сульфур діоксид:



SO_2 – безбарвний газ, добре розчинний у воді. При розчиненні SO_2 у воді має утворюватися H_2SO_3 , але дуже незначна кількість кислоти не дозволяє виділити її у вільному стані:



H_2SO_3 – кислота середньої сили ($pK_1 = 1,7$, $pK_2 = 7,3$), тому її солі можна одержати витісненням більш слабкої кислоти:



Відомі два ряди солей сульфатної (+4) кислоти: сульфати (+4) (Na_2SO_3) і гідросульфати (+4) (NaHSO_3). Останні є похідними від двох таутомерних форм кислоти, між якими у розчині встановлюється рівновага (рис. 6.2):

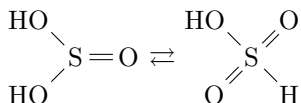
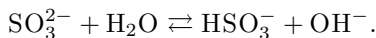


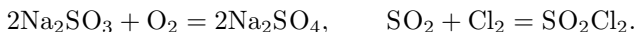
Рисунок 6.2 – Таутомерна рівновага у розчині H_2SO_3

У останній формулі атом гідрогену безпосередньо зв'язаний з атомом сульфуру і це нагадує будову кислот фосфору у низьких ступенях окиснення (горизонтальна аналогія!), для яких, однак, таутомерія не характерна.

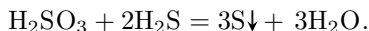
З гідросульфатів (+4) у твердому стані відомі лише солі лужних металів; сульфати (+4) відомі для більшої кількості катіонів. У розчині гідролізу піддаються лише сульфати (+4), але не гідросульфати (+4):



Для S (+4) характерні відновні властивості:



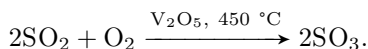
Лише з сильними відновниками виступає у ролі окисника:



Диспропорціонування для S (+4) не характерне, але є практично важливий виняток:



Похідні S (+6) у промисловості одержують, головним чином, через каталітичну реакцію окиснення сульфур діоксиду киснем повітря:



Одержана за цією реакцією речовина – SO_3 – схильна до полімеризації рідина. Утворення полімерних зв'язків $-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$ ще більш характерне для кристалічного SO_3 і це нагадує властивості фосфор (+5) оксиду.

Основне технологічне використання SO_3 – одержання сульфатної кислоти за реакцією:

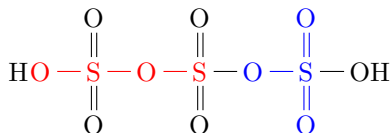


Концентрована H_2SO_4 – сильна кислота-окисник і ця властивість спрощує одержання її похідних:



Крім того, концентрована сульфатна кислота є гарним водувідні-маючим засобом, тому органічні сполуки, що містять хімічно зв'язану воду, обвуглюються при контакті з H_2SO_4 .

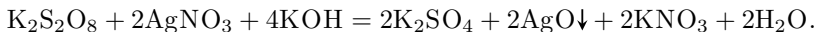
Концентрована сульфатна кислота здатна поглинати не лише воду, але й SO_3 . При цьому утворюється суміш полісульфатних кислот складу $\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{SO}_3$ ($n > 1$) із загальною назвою «олеум», основою структури яких є ланцюги $-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$ різної довжини:



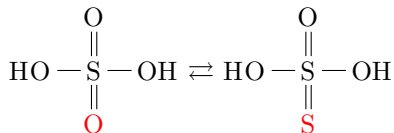
Так само як і концентрована нітратна кислота, «олеум» пасивує деякі метали (Fe, Cr, Al та ін.), тому цей продукт транспортують у залізних цистернах.

Відомі як одно-, так і двозаміщені солі H_2SO_4 (гідросульфати і сульфати). Це – добре розчинні у воді сполуки, за винятком солей s^2 -елементів та плюмбуму.

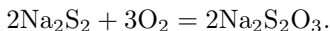
Анодним окисненням H_2SO_4 одержують пероксидні сполуки H_2SO_5 і $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Похідні цих кислот є дуже потужними окисниками ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$, $E^\circ = 2,01 \text{ В}$), використання яких обмежене лише їх повільною дією:



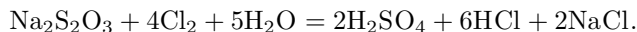
Крім сульфатної та сульфатної (+4) кислот велике значення має тіосульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а точніше – її похідні. За будовою тіосульфат-іон представляє собою іон SO_4^{2-} , у якому один атом кисню замінений на сульфур:



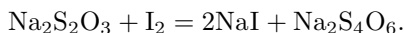
Одержання найважливішої солі цієї кислоти $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – базується на окисненні натрій дисульфіді:



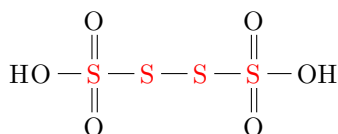
Тіосульфатна кислота сильна, тому її солі не гідролізуються за аніоном. Практичне значення тіосульфатів полягає у їх сильних відновних властивостях:



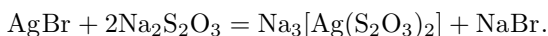
З іншим галогеном – йодом – реакція відбувається з утворенням специфічної сполуки $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



Натрій тетратіонат $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ – представник так званих політіонових кислот. Ці кислоти містять гомоланцюги з атомів сульфуру, що закінчуються групами $\text{HO}(\text{SO}_2)-$:



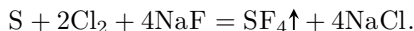
Тіосульфат-іон виступає також гарним бідентатним лігандом. Він входить до складу стійких комплексів з багатьма металами. Зокрема осад AgBr розчиняється у присутності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



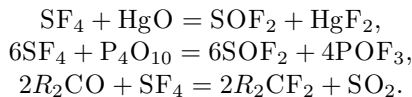
Існують й інші кислоти сульфуру, які поступаються значимістю розглянутим вище.

Серед інших похідних сульфуру слід згадати SF_6 . Його одержують прямим фторуванням сірки; одержана сполука хімічно дуже інертна, хоча термодинамічний розрахунок вказує на можливість перебігу реакцій. Низька активність у даному випадку пояснюється кінетичними факторами: атом сульфуру утворює максимальну кількість ковалентних зв'язків (6) високої міцності, при цьому атоми фтору щільно оточують центральний атом сульфуру і запобігають його зближенню з будь-якими реагентами.

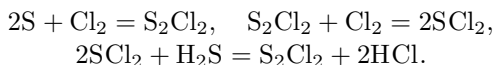
Хімічно більш активним є інший фторид сульфуру – SF_4 :



Його використовують переважно для фторування оксидів, тобто заміни атому оксигену на два атоми фтору (як у неорганічній хімії, так і у органічній):



Хлориди сульфуру складу SCl_2 і S_2Cl_2 стають у нагоді для подовження ланцюгів з атомів сульфуру, зокрема при виробництві гуми з каучуку:



6.3. Селен, телур, полоній

У підгрупу селену входять Se, Te і Po для яких характерні парні ступені окиснення завдяки електронній конфігурації ns^2np^4 : -2 , $+4$ і $+6$. Ці елементи не утворюють власних мінералів і належать до рідкісних розсіяних. Полоній, як і всі елементи після бісмуту, не має стабільних ізотопів та утворюється в невеликих кількостях внаслідок радіоактивного розпаду урану. У ряду Se – Te – Po закономірно посилюються металічні властивості та зменшується стабільність нижчого (-2) та вищого ($+6$) ступенів окиснення.

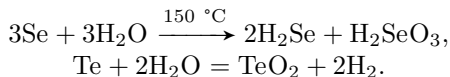
Прості речовини

Для селену і телуру відомо декілька алотропних модифікацій. У своїй більшості це – напівпровідники p -типу, на відміну від сірки (діелектрик), тоді як полоній – типовий метал.

З трьох простих речовин лише селен відрізняється підвищеною летючістю, що використовують у його технології.

Схеми взаємодії усіх p^4 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 6.3 і рис. 6.4.

Характерною є поведінка простих речовин по відношенню до окисників: компактний селен не окиснюється розведеними кислотами-окисниками, телур же (і полоній) окиснюється навіть водою:



Концентровані кислоти-окисники H_2SO_4 і HNO_3 переводять Se в H_2SeO_3 , тоді як телур реагує з концентрованою HNO_3 інакше. При цьому телур ($+4$) демонструє основні властивості, адже цей елемент у продукті реакції входить до складу катіону:

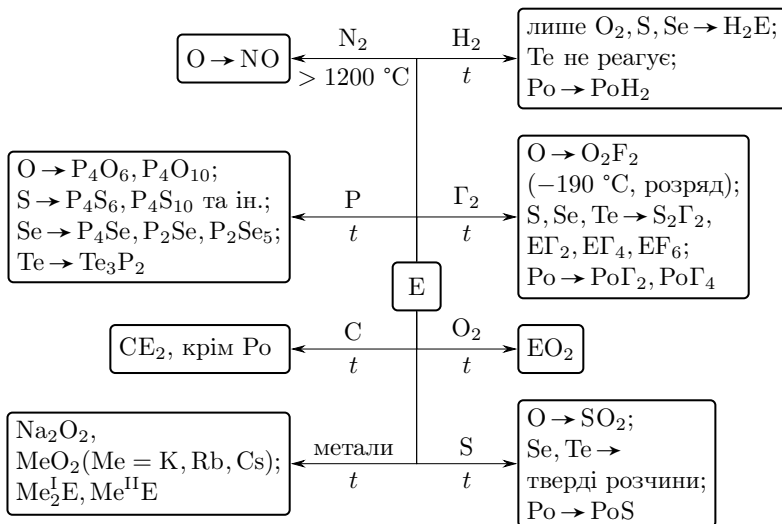
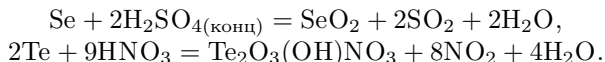
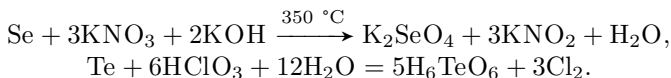


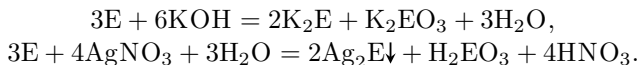
Рисунок 6.3 – Схема взаємодії p^4 -елементів з простими речовинами



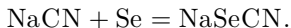
Сильними окисниками Se і Te переводяться у Se (+6) і Te (+6). Окиснення можна провести як у лужному, так і у кислому середовищі:



Спільною для селену та телуру є здатність диспропорціонувати у лужних розчинах (подібно сірці), а також у нейтральних розчинах солей Ag і Au:



Розчини ціанідів лужних металів при нагріванні розчиняють селен, тоді як на телур вони не діють:



Сполуки елементів підгрупи селену

Стійкість характеристичних сполук H_2E помітно зменшується у підгрупі від селену до полонію, причому синтез з елементів немож-

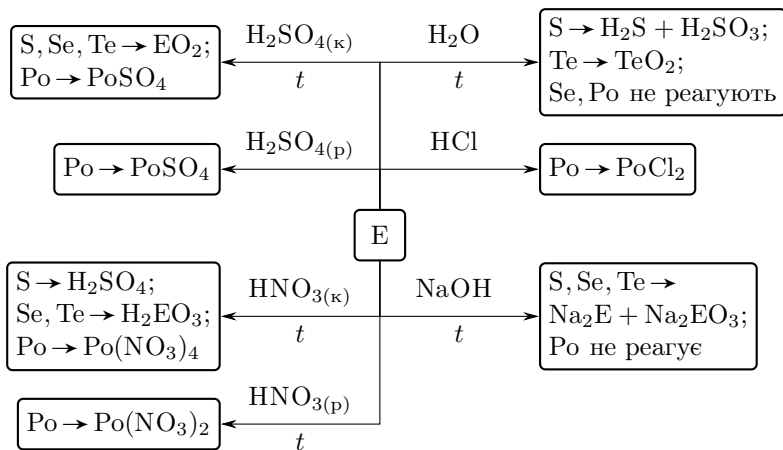
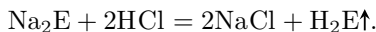
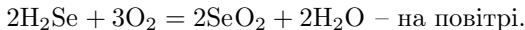
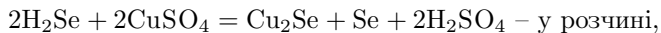


Рисунок 6.4 – Схема взаємодії p^4 -елементів з важливими реагентами

ливий вже для H_2Se . Одержання H_2E зводиться до їх витіснення з відповідних солей:

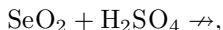
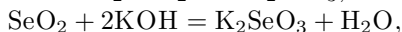


Ці сполуки легко окиснюються:

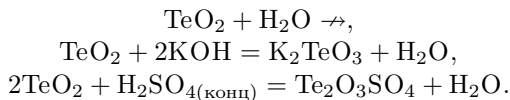


З огляду на зменшення стійкості сполук у ряду $\text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te} - \text{H}_2\text{Po}$ через зменшення міцності зв'язку гідроген–елемент легко зрозуміти, що сила кислот у цьому ряду збільшується. Як і для сульфуру, для селену і телуру відомі поліселеніди та політелуриди, але відповідні сполуки з гідрогеном не виділені. Різні селеніди і телуриди мають унікальні фізичні властивості, тому широко використовуються у напівпровідниковій техніці.

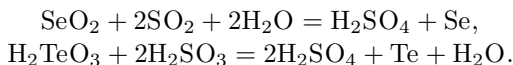
Киснем селен і телур окиснюються до діоксидів. Оксиди селену і телуру – тверді речовини, на відміну від оксидів сульфуру. SeO_2 розчиняється у воді та має кислотні властивості



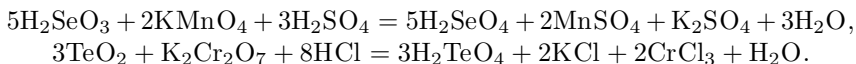
а TeO_2 амфотерний і у воді розчиняється погано:



На відміну від сполук сульфуру, похідні Se (+4) і Te (+4) більш схильні проявляти окисні властивості:



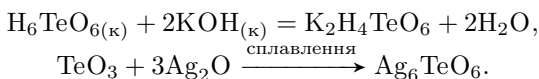
Лише сильні окисники можуть перевести сполуки Se (+4) і Te (+4) у вищий ступінь окиснення:



Однак у лабораторії для одержання H_2SeO_4 використовують іншу реакцію:

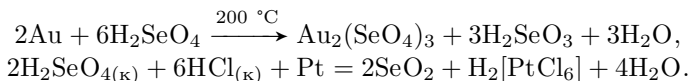


Селенова і телурова кислоти існують у різних формах: селенова кислота у метаформі H_2SeO_4 , а телурова – у ортоформі H_6TeO_6 , хоча для телурової кислоти відома й ортоформа. Цей факт пояснюється схильністю атомів з більшим розміром утворювати сполуки з високими координаційними числами. Селенова кислота за силою наближається до сульфатної, а телурова – слабка. Проте всі атоми гідрогену в ній можуть бути заміщені на метал. Повного заміщення атомів гідрогену (Ag_6TeO_6) вдається досягнути лише сухим синтезом; у розчинах переважно утворюються тетрагідротелурати:



Обидві кислоти здатні утворювати полікислоти (аналогія з сульфуром та фосфором!).

Селенова кислота виявляє дуже сильні окисні властивості. Це пов'язують з наявністю заповненого *3d*-підрівня (кайносиметричного!), під екран якого проникають *4s*-електрони атома селену, що робить ступінь окиснення +6 нестійким. Сама кислота здатна розчиняти золото, а суміш з концентрованою хлоридною кислотою – платину:



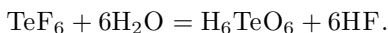
Телурова кислота таких властивостей не проявляє.

Вищі оксиди селену і телуру одержують дегідратацією відповідних кислот. Однак, якщо телурова кислота дегідратується добре при 300 °С, то селенова кислота при цих умовах розкладається на SeO_2 і O_2 . Тому дегідратацію проводять за допомогою P_2O_5 .

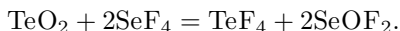
Порівняльну характеристику кислот закінчимо таблицею 6.1. Аналіз значень стандартних ентальпій утворення приводить до висновку, що всі вказані кислоти термодинамічно стійкі. Але це твердження відноситься до розкладання на елементи! Розкладання на оксид і воду відбувається значно легше:



Галогеніди селену і телуру – леткі ковалентні сполуки, причому лише зі фтором утворюються вищі галогеніди SeF_6 і TeF_6 . Активність цих фторидів вища, ніж у SF_6 через відсутність кінетичних обмежень:

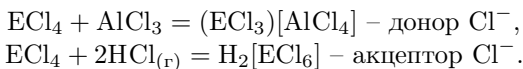


Технологічно важливі сполуки з галогенами мають склад EГ_4 , а будову – $[\text{EГ}_3]\text{Г}$. Стабільність таких сполук зменшується із збільшенням молярної маси галогену. Тетрафториди – агресивні сполуки (реагують зі склом), сильні фторуючі агенти. Так, SeF_4 використовують для одержання фторидів інших елементів, у тому числі і телуру:

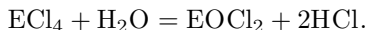


Крім того, SeF_4 селективно фторує деякі групи в органіці: перетворює $-\text{COOH}$ у $-\text{CF}_3$, $\text{C}=\text{O}$ та $\text{P}=\text{O}$ – у CF_2 і PF_2 .

Цікаво, що тетрахлориди елементів можуть бути як донорами, так і акцепторами хлорид-іонів:

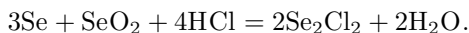


Тетрахлориди менш агресивні, але більш гігроскопічні, порівняно з тетрафторидами. При їх гідролізі утворюються оксохлориди, характерні для Sb і Bi :



У технологічних схемах одержання елементів тетрахлориди використовують для екстракції в органічні розчинники.

Se_2Cl_2 одержують за реакцією



Таблиця 6.1 – Порівняльна характеристика кислот S, Se і Te

Сполука	K_1	Окисно-відновна характеристика, E°	ΔH_f° , кДж/моль
H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Сильний відновник, окисник поганий (0,45 В)	–609
H_2SeO_3	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Поганий відновник, непоганий окисник (0,74 В)	–512
H_2TeO_3	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Слабкий відновник, непоганий окисник (0,53 В)	–595
H_2SO_4	$> 10^{-1}$	Сильний окисник у концентрованому стані (0,17 В)	–811
H_2SeO_4	$\approx 10^{-1}$	Сильний, але дуже повільний окисник (1,15 В)	–538
H_6TeO_6	$6,8 \cdot 10^{-7}$	Помірний окисник повільної дії (0,40 В)	–1283

При стандартному тиску Se_2Cl_2 з підвищенням температури розкладається, а при зниженому тиску – переганяється. Тому його використовують для очищення селену.

6.4. Використання елементів та їх сполук

Сполуки кисню та сульфуру знаходять настільки широке використання, що перелічити навіть найважливіші сполуки дуже складно. Кисень у великих кількостях потрібен при виробництві сталі, а сульфатну кислоту використовують, наприклад, у хімічній промисловості й автомобільних кислотних акумуляторах.

Селен, телур.

- На виготовлення чутливих фотоелементів для множинної техніки йде біля 30% Se і 15% Te.
- Металургія споживає близько 10% Se і більше 55% Te для виробництва різних сплавів спеціального призначення.
- 35% Se використовують у виробництві скла для корекції кольору маси.
- 5% Se йде на виробництво харчових добавок та лікарських препаратів.

7. p^5 -елементи

Відповідно до своєї електронної структури ns^2np^5 атоми елементів цієї групи виступають як активні неметали: атому треба приєднати лише один електрон для утворення стійкої конфігурації благородного газу. Це призводить до того, що фтор, хлор, бром і йод виступають типовими аніоноутворювачами. Для представників цієї групи широко вживається загальна назва «галогени» (ті, що утворюють солі). Прості речовини галогенів об'єднує наявність специфічного запаху, а також характерне забарвлення.

7.1. Фтор

Характерною особливістю хімії фтору є обмеженість валентних можливостей: завдяки своїй електронній будові атом фтору завжди виступає одновалентним і проявляє два ступені окиснення: -1 і 0 . Фтор – найсильніший окисник, найбільш активний неметал, проте спорідненість до електрону в нього менша, ніж у хлору. Це пояснюється кайносиметричністю $2p$ -підрівня у атомі фтору, електрони якого займають набагато менший об'єм простору, ніж така ж кількість $3p$ -електронів хлору. Тому приєднання електрону до атому фтору виявляється енергетично не таким вигідним процесом, як у випадку атома хлору.

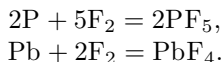
Проста речовина

Газоподібний фтор складається з двохатомних молекул F_2 і виступає надзвичайно активним реагентом. Він безпосередньо реагує з усіма елементами, крім легких благородних газів та кисню. Така поведінка зумовлена високою міцністю зв'язків, що утворюються, і низькою енергією дисоціації молекули F_2 (160 кДж/моль). Останній факт пояснюється відсутністю у атома фтору вакантних d -орбіталей котрі брали б участь у π -зв'язуванні. Замість цього заповнені $2p$ -орбіталі атомів фтору сильно відштовхуються одна від одної і полегшують дисоціацію молекули F_2 .

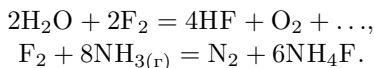
Згадані раніше сполуки фтору з киснем (див. стор. 80) одержують або непрямим шляхом, або у екстремальних умовах. Це – єдині ендотермічні сполуки фтору.

Реакції з F_2 перебігають бурхливо, часто з вибухом. На відміну від реакцій з хлором, реакції за участю F_2 можуть відбуватися у темряві через низьку стійкість молекули F_2 . Деякі метали (Ni, Cu) при взаємодії з F_2 вкриваються суцільною фторидною плівкою (запобігає

подальшому окисненню) і це відкриває шлях для практичного використання F_2 . Як правило, у реакції з фтором елементи утворюють вищі фториди:



Одним з продуктів реакції фтору з гідрогенвмісними сполуками завжди є HF або відповідні солі:

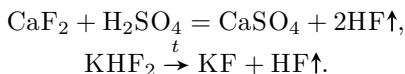


Проста речовина фтору є найсильнішим окисником, тому одержати F_2 внаслідок хімічних реакцій неможливо. Єдиний шлях – анодне окиснення фторид-іону на матеріалі, який не буде руйнуватися утвореним фтором. На практиці фтор одержують електролізом розчину KF у рідкому HF на аноді з міді або нікелу:

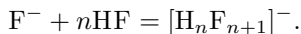


Сполуки фтору

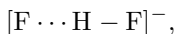
Гідроген фторид. Пряма взаємодія елементів відбувається з вибухом, тому HF одержують витісненням з солей або термічним розкладанням KHF_2 :



Утворений газ легко розчиняється у воді за рахунок утворення водневих зв'язків. Через міцність цих зв'язків HF виступає не такою сильною кислотою, як інші сполуки галогенів з гідрогеном. 40%-ий водний розчин HF має власну назву «плавикова кислота». Іонізація HF у воді призводить до утворення більш складних за будовою частинок, ніж H^+ і F^- за рахунок утворення тих самих водневих зв'язків:

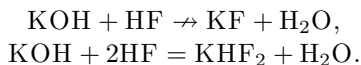


Усі члени цього ряду мають зигзагоподібну будову, за винятком першого – $[HF_2]^-$. Цей іон має лінійну будову:

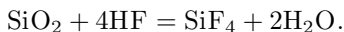


причому довжина водневого зв'язку (позначений як $\cdots$) в ньому дорівнює довжині ковалентного зв'язку (єдиний подібний приклад).

Нейтралізація водного розчину HF лугом призводить до утворення не середньої солі (як для будь-якої іншої одноосновної кислоти), а суміші кислих солей. Ця особливість відрізняє гідроген фторид від інших галогенідів гідрогену, а також від інших одноосновних кислот, для яких існування кислих солей неможливе:

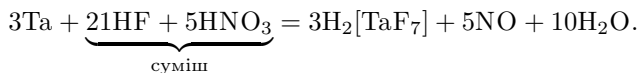


Специфічною особливістю плавикової кислоти є здатність реагувати з SiO_2 (наприклад зі склом):



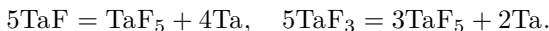
У даному випадку можна стверджувати, що спорідненість силіцію до фтору вища, ніж до кисню.

Численні метали, у першу чергу *d*-елементи, утворюють стійкі фторидні комплекси. У такому випадку присутність HF у розчині суттєво полегшує розчинення металу:



Сполуки з металами. При безпосередньому фторуванні металів утворюються, як правило, вищі фториди: BiF_5 , AuF_3 , PbF_4 тощо. Нижчі фториди менш стабільні, як це можна побачити з порівняння ентальпій утворення фторидів танталу (табл. 7.1)

Саме тому фториди у проміжних ступенях окиснення диспропорціонують, а не розкладаються:



Хімічний зв'язок у фторидах металів через високу негативність фтору часто носить іонний характер. Тому ці сполуки тугоплавкі та термічно стабільні.

Розчинність фторидів металів має цікаву особливість (табл. 7.2): фториди s^1 і s^2 -елементів розчиняються гірше інших галогенідів, а фториди d^9 і d^{10} -елементів – краще. Це пов'язано з відсутністю в атома F *d*-орбіталей: *s*-метали не утворюють π -зв'язки, а міцний зв'язок

Таблиця 7.1 – Ентальпії утворення фторидів танталу

Фторид	$\text{TaF}_{(r)}$	$\text{TaF}_{3(r)}$	$\text{TaF}_{5(k)}$
ΔH_f° , кДж/моль	+259	–787	–1904

з фтором є іонним за механізмом. Навпаки, *d*-метали утворюють π -зв'язки з усіма галогенами, крім F, який не має для цього можливостей.

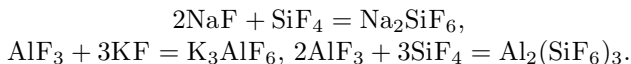
Таблиця 7.2 – Порівняння розчинності галогенідів різних металів

Сіль	Розчинність, г/100 мл H ₂ O
NaF	4,13
AgF	182
NaCl	35,9
AgCl	0,021

Сполуки з неметалами. На відміну від фторидів оксигену, всі фториди галогенів – екзотермічні сполуки. Відомі всі пентафториди, трифториди, монофториди, а також IF₇. Ці сполуки виступають у реакціях дуже сильними окисниками.

Серед інших сполук фтору слід згадати похідні на основі вуглеводнів, до яких належать тефлон і фреони. Фреони – низькомолекулярні сполуки, продукти заміщення атомів гідрогену на атоми галогенів у нижчих представників алканів, наприклад CF₂Cl₂. Основна галузь використання фреонів – робоче тіло холодильників. Тефлон є продуктом полімеризації тетрафторетилену і характеризується винятковими властивостями: абсолютна хімічна стійкість, висока термостійкість, незмочування відомими рідинами, низький коефіцієнт тертя і т.п. Тефлоновий посуд за багатьма показниками є найкращим для хімічної лабораторії.

Так само, як і оксиди, фториди поділяються на основні (NaF), кислотні (SiF₄) та амфотерні (AlF₃):



З іншого боку продукти взаємодії можна розглядати як комплексні сполуки, в яких фторид-іон завжди входить до складу комплексного аніону: [SiF₆]²⁻, [AlF₆]³⁻ тощо. Фторидні комплекси стійкі, причому координаційне число центрального атома у них найчастіше дорівнює 6. Виняток складають важкі *d*-елементи, в комплексах яких КЧ сягає 8 і більше.

7.2. Хлор і підгрупа бромів

Елементи хлор, бром і йод за властивостями сполук мають багато спільного між собою та суттєво відрізняються від фтору. Так, найбільш

характерними ступенями окиснення галогенів виступають непарні ступені -1 , $+5$ і $+7$. Кайносиметричність заповненої $3d$ -оболонки бромю призводить до того, що сполуки Br ($+7$) проявляють сильні окисні властивості; можливість їхнього існування тривалий час була під сумнівом.

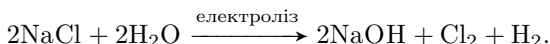
Властивості астату вивчені недостатньо через його малу стабільність: найбільш стабільний ізотоп ^{210}At має період напіврозпаду 8,3 години і не може бути виділений у помітних кількостях.

Лише самий важкий з галогенів – йод – починає проявляти металеві властивості через утворення катіонів I^+ і IO^+ .

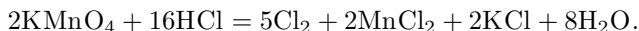
Прості сполуки

За стандартних умов хлор є газом, бром – рідиною, а йод – легколетючими кристалами. Летючість останнього пояснюється тим, що (так само, як інші галогени) у вільному стані йод утворений двохатомними молекулами, котрі пов'язані між собою слабкими ван-дер-Ваальсовими силами.

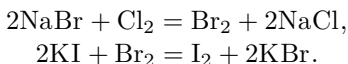
Основний спосіб одержання хлору у промисловості – електроліз розчину NaCl , в якому він є цінним побічним продуктом:



У лабораторії хлор одержують окисненням хлоридів:

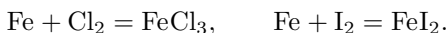


Бром і йод найдоцільніше одержувати витісненням хлором з їх солей. У даному випадку застосовується загальне правило: **легкий галоген витискує більш важкий з галогенідів**:



Схеми взаємодії усіх p^5 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 7.1 і рис. 7.2.

Активність Cl_2 виключно велика: він не реагує лише з вуглецем, азотом, киснем та благородними газами. Характерна особливість реакцій з Cl_2 – необхідність опромінення газу ультрафіолетовим світлом для активації молекул галогену. Бром і йод проявляють набагато меншу окисну активність:



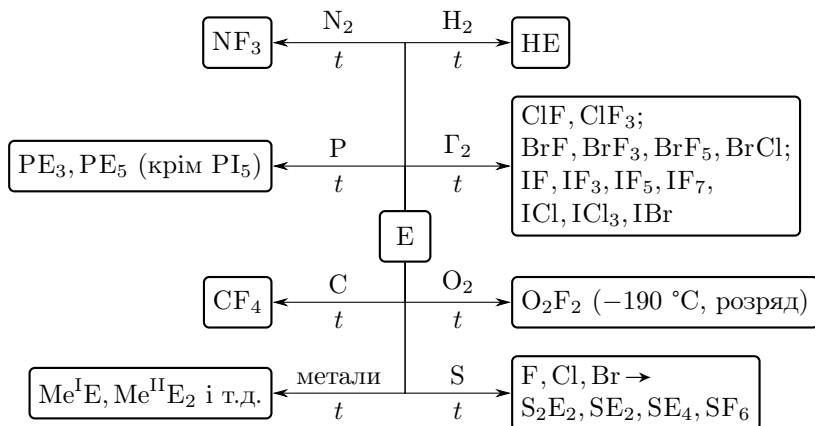
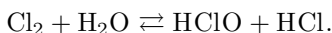


Рисунок 7.1 – Схема взаємодії p^5 -елементів з простими речовинами

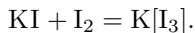
Це пов'язують виключно зі зменшенням електронегативності, тому що у ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ стійкість молекул падає (на відміну від переходу $\text{F} - \text{Cl}$) і це полегшує перебіг реакцій.

Для молекул простих речовин галогенів характерне утворення клатратних сполук типу $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Якісною реакцією на I_2 є утворення синьої сполуки включення з крохмалем, яку використовують у аналітичних цілях.

Розчинення у воді, зокрема Cl_2 , супроводжується незначним перебігом реакції диспропорціонування:



Набагато краще, ніж у воді, галогени розчиняються у органічних розчинниках, наприклад у CCl_4 . На відміну від інших галогенів, йод добре розчиняється у розчинах йодидів лужних металів за рахунок утворення лінійного іону $[\text{I}_3]^-$:



Специфічну поведінку йоду та його сполук використовують у так званих транспортних реакціях. Додавання слідів йоду у вольфрамову лампу розжарювання суттєво подовжує термін її служби. Розігрітий до високої температури вольфрам починає потроху випаровуватися і потім осідає на холодних стінках лампи. При відносно невисокій температурі утворюється леткий йодид вольфраму, котрий знову розкладається на розжареній вольфрамовій спіралі.

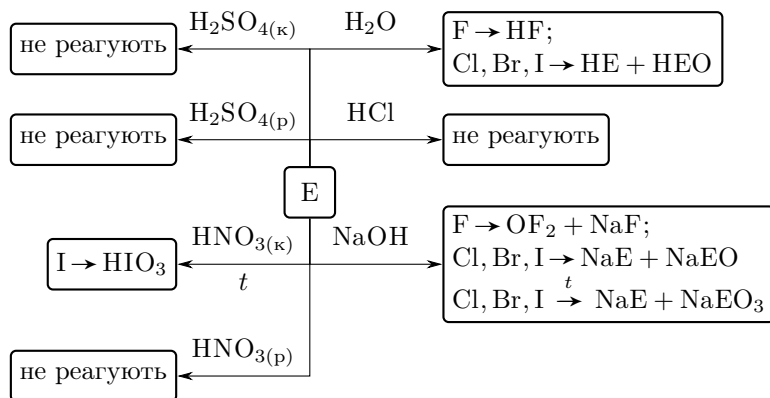
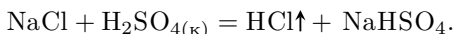


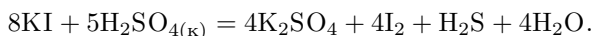
Рисунок 7.2 – Схема взаємодії p^5 -елементів з важливими реагентами

Сполуки галогенів

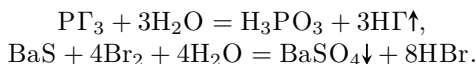
Сполуки галогенів з гідрогеном можна одержати прямим синтезом з елементів, однак для йоду ця реакція має характер рівноваги. Більш простий і безпечний спосіб одержання HCl – витісненням його з солей сильною нелеткою кислотою H_2SO_4 :



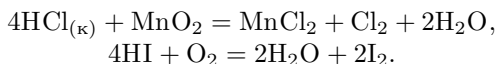
Одержати за цією схемою HBr чи HI не вдається, тому що утворений галогенід гідрогену окиснюється $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$:



Тому HBr і HI одержують або гідролізом галогенідів неметала (фосфору), або відновленням відповідного галогену у розчині:

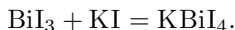


У водному розчині HG виступають сильними кислотами, причому сила кислоти зростає від HCl до HI відповідно до зменшення міцності зв'язку $\text{H}-\text{G}$. У цьому ж ряду збільшується відновна активність. Якщо HCl окиснюється лише дуже сильними окисниками, то HI окиснюється, подібно до H_2S , киснем повітря у розчині:



Подібно до фторидів і оксидів, галогеніди поділяються на кислотні, основні й амфотерні. До перших належать галогеніди неметалів,

метали у низьких ступенях окиснення утворюють, як правило, основні галогеніди, а у високих – амфотерні:



Хімія оксигенвмісних сполук галогенів найповніше представлена, як це не дивно, у хлору. Найменш стійкими оксигенвмісними сполуками є похідні бромів. Усі сполуки цього типу проявляють доволі сильні окисні властивості у кислому середовищі. Це правило носить загальний характер: **якщо оксигенвмісні аніони проявляють окисні властивості, то краще за все вони це роблять у кислому середовищі.**

Аніони $[\text{ГО}]^-$, $[\text{ГО}_2]^-$, $[\text{ГО}_3]^-$ і $[\text{ГО}_4]^-$ мають тетраедричну будову; вільні від атомів вершини тетраедра зайняті неподіленими електронними парами атома галогену (рис. 7.3).

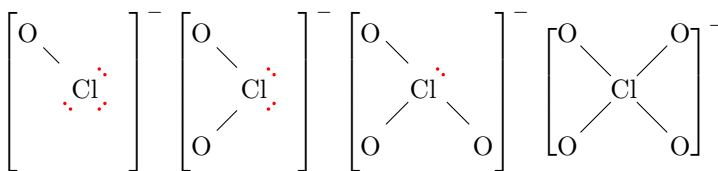


Рисунок 7.3 – Будова оксоаніонів галогенів

У цьому ряду зростає перекриття p -хмар атомів оксигену з вакантними d -орбіталями атома галогену (π -зв'язування), тобто міцність зв'язку галоген–оксиген збільшується. Одночасно збільшується стабільність аніона: зменшується його окисна активність і зростає сила відповідної кислоти.

Розчиненням хлору у холодному розчині лугу одержують солі HClO – хлоратної (+1) кислоти (гіпохлоритна):

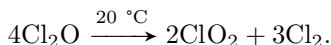


Сама кислота є слабкою ($pK = 7,4$), у вільному стані не виділена, а її солі доволі стійкі до розкладання. HClO і хлорати (+1) виступають більш сильними окисниками, ніж хлор. Відомим представником солей HClO є хлорне вапно – змішана сіль $\text{CaCl}(\text{ClO})$, яку використовують для дезінфекції та при відбілюванні тканин.

Відомий оксид (ангідрид), що відповідає хлоратній (+1) кислоті – хлор (+1) оксид Cl_2O , котрий одержують непрямим шляхом:



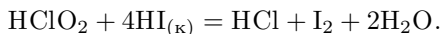
Оксид нестійкий, схильний до вибуху і легко розкладається:



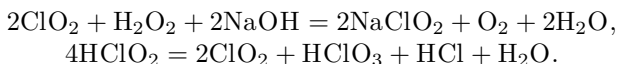
HBrO і HIO одержують аналогічно HClO , хоча відповідні ангідриди невідомі. Властивості HBrO , HIO і їх похідних подібні до властивостей хлоратів (+1). У ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ зменшується і сила кислоти, і окисна активність, що легко пояснюється зменшенням електронегативності галогенів у цьому ряду. HBrO і HIO більш схильні до диспропорціонування, ніж HClO , тому можна говорити про меншу стабільність ступеню окиснення +1 у Br і I , ніж у хлору:



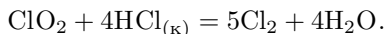
Ступінь окиснення +3 не характерна для сполук галогенів: відома лише хлоратна (+3) кислота HClO_2 (у розчині) та її похідні – хлорати (+3) або «хлоріти». Ані подібні сполуки інших галогенів, ані ангідрид самої кислоти невідомі. HClO_2 є сильною кислотою ($pK = 2$), за окисною силою наближається до HClO :



Синтез HClO_2 , її похідних, а також розкладання кислоти відбуваються за участю ClO_2 :



Діоксид хлору ClO_2 містить непарну кількість електронів (радикал), тому виступає активним реагентом – енергійним окисником:



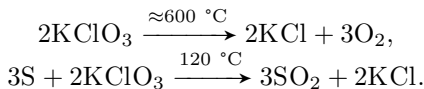
Одержання самого ClO_2 ґрунтується на відновленні сполук хлору (+5) м'якими відновниками:



Сполуки G (+5) найчастіше одержують розчиненням галогену у гарячому розчині луґу:

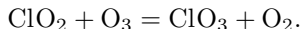


Окисна активність хлоратів, броматів та йодатів у ступені окиснення +5 нижча, ніж у розглянутих раніше похідних, а сила відповідних кислот – вища. HClO_3 у розчині – сильна кислота ($pK = 0$), причому відомі її розчини з масовою часткою до 40%. Солі кислот HGO_3 при нагріванні виявляють сильні окисні властивості за рахунок кисню, що виділяється при розкладанні:



На цьому базується використання бертолетової солі KClO_3 у піротехніці.

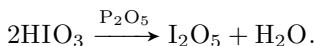
Ангідрид HClO_3 , так само, як у HClO_2 , невідомий. Проте відомий ClO_3 , котрий одержують окиснення ClO_2 озоном:



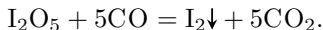
Подібно до ClO_2 цей оксид проявляє сильні окисні властивості, а при розчиненні у воді дає суміш кислот:



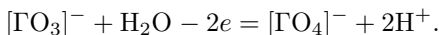
Серед галогенів лише йод утворює єдиний екзотермічний оксид – I_2O_5 . Однак одержання цього оксиду базується не на прямому синтезі, а на зневодненні йодатної (+5) кислоти:



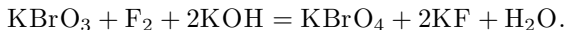
Оксид I_2O_5 використовують для виявлення слідів CO у повітрі:



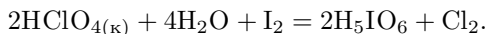
Похідні галогенів у вищому ступені окиснення одержують по-різному. Хлорати (+7) та йодати (+7) одержують анодним окисненням хлоратів (+5) чи йодатів (+5):



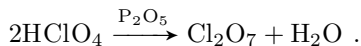
Бромати (+7) внаслідок нестійкості вищого ступеню окиснення бром у можна одержати лише окисненням сильним окисником за відсутності води:



Окисна активність хлоратів (+7) і хлорної (+7) кислоти нижча, ніж у хлоратів (+5), проте достатньо висока:



Чиста HClO_4 нестійка, вибухає при контакті з органічними речовинами і просто від струсу. Розведені розчини HClO_4 та її солі стійкі у звичайних умовах. HClO_4 – найсильніша з відомих кислот у водних розчинах, тому її неможливо одержати витісненням з солей. Обережним зневодненням кислоти вдається одержати надзвичайно нестійкий хлор (+7) оксид:



На відміну від HClO_4 , ортоїодатна (+7) кислота є п'ятиосновною – H_5IO_6 , хоча відомі й похідні HIO_4 . Як і у випадку H_6TeO_6 , тут спостерігається тенденція елементів 5-го періоду до збільшення КЧ до 6. За силою ортоїодатна (+7) кислота суттєво поступається хлоратній (+7), однак вдається одержати її п'ятизаміщені похідні, наприклад Ag_5IO_6 . За окисною активністю ця кислота також поступається сполукам хлору, проте може виступати як окисник:



7.3. Використання елементів та їх сполук

Фтор.

- Виробництво фреонів і тефлону.
- Леткий UF_6 використовують при розділенні ізотопів урану.
- SF_6 – газоподібний діелектрик для високовольтної техніки.
- Деякі фториди неметалів – окисники ракетного палива.

Хлор.

- Синтез полімерів, зокрема полівінілхлориду (ПВХ).
- Знезараження питної води (зараз заміщується більш безпечним озonom).
- Деякі сполуки хлору (хлорамін, NaOCl) використовують для вибілювання тканин та паперу.

Бром.

- AgBr – світлочутливий матеріал.
- Органічні похідні обмежено використовують у медицині (бромізовалеріанова кислота).
- Серед сполук бром у пестициди, на виготовлення яких витрачають більшу частину бром у.

Йод.

- I_2 – антисептик у медицині.
- Йодовану сіль (домішки KI у NaCl) використовують для компенсації недостатці сполук йоду в їжі.

8. Гідроген

8.1. Загальна характеристика

Завдяки унікальній будові свого атома гідроген посідає особливе місце у хімії. Конфігурація $1s^1$ означає, з одного боку, що на новий рівень додається один електрон. Така ситуація спостерігається для s^1 -елементів, котрі виступають типовими металами через відносну легкість видалення електрона зовнішнього рівня. З іншого боку, атому гідрогену не вистачає лише одного електрона для отримання конфігурації найближчого благородного газу – гелію ($1s^2$) і це зближує гідроген з галогенами. Вивчення властивостей гідрогену та його сполук вказує на більшу схожість цього елемента з галогенами, ніж з лужними металами.

З карбоном ($2s^2 2p^2$) гідроген має унікальну спільну рису: кількість валентних електронів збігається з кількістю валентних орбіталей. І саме ці два елементи утворюють найбільшу кількість сполук.

Через малу атомну масу у гідрогену найсильніше відчувається різниця між властивостями ізотопів. Їх відомо три і всі вони мають власні назви: протій (H), дейтерій (D) та тритій (T). Перші два зустрічаються у природі (співвідношення H : D становить 6800 : 1), а останній одержують штучно, причому період напіврозпаду тритію становить 12,3 роки.

Очевидно, що у сполуках гідроген може проявляти ступені окиснення +1 і -1.

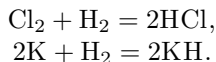
У природі гідроген виступає найбільш розповсюдженим елементом (92 мол. %), на Землі його значно менше (3 мол. %) і він практично не зустрічається у вільному стані. Гідроген входить до складу води, компонентів ґрунту, живих організмів, рослин і продуктів їхнього розкладу (нафта, газ, вугілля).

8.2. Проста речовина

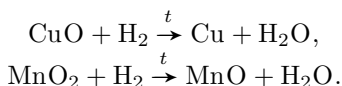
У вигляді простої речовини гідроген представляє собою газ (водень), який складається з двохатомних молекул H_2 . Через малу масу і малу поляризованість цих неполярних молекул температури кипіння і плавлення дуже низькі ($t_{пл} = -252\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -259\text{ }^\circ\text{C}$), що дозволяє відділяти водень від інших газів виморожуванням останніх.

Як і молекули галогенів, молекула H_2 має доволі велику енергію дисоціації (435 кДж/моль), тому за звичайних умов газоподібний водень доволі інертний і безпосередньо реагує лише зі фтором. При

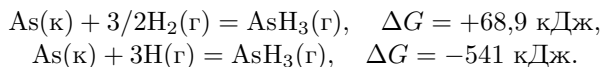
нагріванні або опроміненні УФ променями активність водню різко зростає. При цьому з активними неметалами він реагує з утворенням похідних Н (+1), а з активними металами – з утворенням похідних Н (–1), що називають гідридами:



Відновну активність водню використовують при одержанні ряду металів з оксидів при нагріванні останніх у струмені водню:

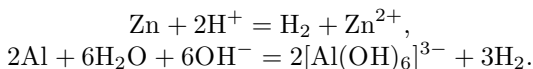


При дії на молекулярний водень тихого електричного розряду при низькому тиску утворюється атомарний водень, який здатний існувати протягом приблизно секунди. Інший спосіб одержання такого водню – електроліз розчинів, що містять іони H^+ . Адже у реакціях з відновленням цих іонів спочатку утворюється атомний водень, котрий потім переходить у молекулярний. Якщо такий водень використовується як проміжний продукт для відновлення інших речовин у тій самій реакційній суміші, то мова йде про водень «у момент виділення» (лат. – *in statu nascendi*). У лабораторії найчастіше водень «у момент виділення» добувають з використанням суміші $\text{Zn}(\text{пил}) + \text{HCl}$. Активність такого водню виключно велика і це видно зі співставлення енергій Гіббса для двох реакцій:



Водень гірше за інші гази розчиняється у воді, однак характерною особливістю є його здатність розчинятися у металах, особливо у кристалах *d* і *f*-елементів. Відносно характеру зв'язку у таких сполуках існує декілька теорій, проте один факт корисно запам'ятати: паладій найкраще з металів поглинає водень – більше 900 об'ємів H_2 на 1 об'єм Pd. Цей факт пов'язаний з унікальною будовою атома паладію, який не має валентних *s*-електронів (ефект провалу електронів).

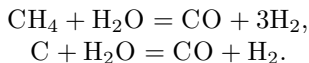
Одержання водню ґрунтується, переважно, на відновленні сполук Н (+1). У лабораторіях використовують два способи:



За другим способом одержують більш чистий H_2 : металічний Zn забруднений домішками As і Sb , що дають леткі сполуки з гідрогеном.

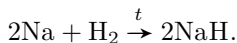
Дуже чистий водень одержують електролізом розчину KOH , а найбільш глибоке очищення вдається провести за допомогою ампули з паладію, котра пропускає виключно водень.

У промисловості водень одержують конверсією деяких сполук при високій температурі (800°C):

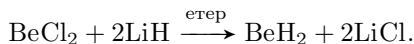


8.3. Сполуки H (-1)

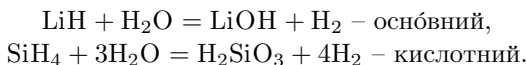
Сполуки гідрогену у цьому ступені окиснення нагадують галогеніди. Однак, внаслідок незначної спорідненості атома гідрогену до електрону ($1/2\text{H}_2 + e = \text{H}^-$, $H^\circ = 144,7$ кДж) кількість таких сполук обмежена найбільш активними відновниками – у першу чергу s^1 і s^2 -елементами. Безпосередня взаємодія між елементами відбувається при підвищеній температурі:



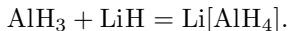
У деяких випадках безпосередня взаємодія виключається, як у випадку BeH_2 ($\Delta G_f^\circ = +115,7$ кДж/моль) і тоді необхідно використовувати обхідні методи. Наступна реакція обміну відбувається у етерному розчині:



Гідриди лужних і лужно-земельних металів є солями, як і галогеніди. Особливістю гідридів є висока спорідненість до H^+ за рахунок можливості перебігу реакції $\text{H}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2$. У зв'язку з цим гідриди можна поділити на основні та кислотні за характером продуктів гідролізу:

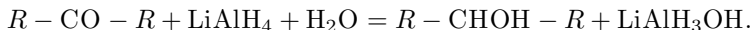


Гідриди протилежної природи здатні реагувати між собою, причому елемент з кислотного гідриду переходить в аніон, а з основного – у катіон:



Негативний заряд на атомі гідрогену у гідридах підтверджується тим фактом, що при електролізі розплавлених гідридів лужних металів водень виділяється на аноді.

Сполуки Н (-1) знайшли використання в органічних синтезах. Відновлення кетонів та карбонових кислот до спиртів відбувається з високим виходом



8.4. Сполуки Н (+1)

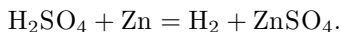
Сполуки Н (+1) детально розглядаються як характеристичні у хімії відповідних елементів. Через високу електронегативність гідрогену (2,1) подібні сполуки мають ковалентний характер (відмінність від лужних металів).

Кислотно-основні властивості гідридів залежать від партнера гідрогену. У будь-якому періоді Періодичної системи кислотні властивості гідридів посилюються, що пояснюється зменшенням спорідненості до H^+ через збільшення кількості неподілених електронних пар атома-партнера. Так NH_3 – основа у воді, а HF – кислота. У групах спорідненість до протону зменшується зі збільшенням порядкового номера елементу, тому кислотна функція у цьому напрямку зростає.

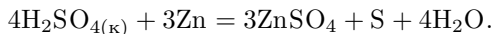
Іон H^+ відзначається унікальною особливістю – у нього відсутня електронна оболонка. Це зумовлює можливість утворення особливого виду зв'язку – водневого (гідрогенного). Такий зв'язок виникає у сполуках, до складу яких входять зв'язки $\text{H} - \text{E}$, де $\text{E} = \text{F}, \text{O}, \text{N}, \text{Cl}$. Водневий зв'язок змінює характер міжмолекулярної взаємодії і визначає появу аномалій багатьох властивостей сполук, що мають цей зв'язок, порівняно з однотипними сполуками інших елементів. Особливо у цьому ряду виділяються NH_3 , H_2O і HF . Фактично, наявність водневого зв'язку зумовлене існування ряду комплексів гідрогену (+1), наприклад міцного іону $[\text{HF}_2]^-$.

Особливі властивості H^+ проявляються у факті існування кислих солей: NaH_2PO_4 , KHCO_3 , KHS і т.п.

Сполуки гідрогену (+1) можуть виступати як окисники. У цьому відношенні особливо виділяються кислоти (у водних розчинах), тобто сполуки з підвищеною концентрацією іонів H^+ :



Наявність у розчині надлишку іонів гідрогену різко підвищує окисну активність оксоаніонів. Наприклад, сульфат-іон виступає окисником лише у присутності надлишку іонів H^+ :



Інший приклад – іон MnO_4^- , окисна активність якого напряму залежить від $p\text{H}$ розчину.

8.5. Металоподібні сполуки гідрогену

Сполуки d і f металів з гідрогеном – нестехіометричні сполуки (VH , TiH_2 , UH_3), що мають властивості вихідного металу. Іноді зустрічаються і молекулярні сполуки типу K_2ReH_9 .

Перші 3 d -метали кожного періоду поглинають H_2 із значним екзотермічним ефектом, а d^4 – d^8 -метали по відношенню до гідрогену малоактивні (виняток – Pd).

Металічні гідриди використовують як відновники для одержання покриттів з відповідного металу, а також для одержання металів у вигляді порошків. Гідриди також використовують у реакціях гідрування, синтезу численних сполук d і f -елементів. Сполука TiH_2 виступає «сховищем» водню.

8.6. Використання сполук гідрогену

- Водень використовують у металургії та хімічній промисловості (синтез CH_3OH , NH_3 і т.п.).

- Високу температуру полум'я при спалюванні водню у кисні використовують у ракетній техніці (рідкий водень – паливо, кисень – окисник), а також у пальниках для різання тугоплавких матеріалів.

- Неорганічні кислоти H_2SO_4 , HNO_3 і HCl знаходять дуже широке використання у великих обсягах.

- Найбільш розповсюджений розчинник – вода.

- У стабілізації третинної структури білків беруть участь водневі зв'язки.

9. p^6 -елементи

9.1. Загальна характеристика

До благородних газів належать p^6 -елементи Періодичної системи, а саме гелій, неон, аргон, криптон, ксенон і радон. Загальна назва елементів пов'язана з їх винятковою хімічною стійкістю: перші хімічні сполуки благородних газів були отримані лише у 1962 р. і їх число суттєво обмежене. Сполуки, у яких гелій, неон чи аргон мають валентність, що відрізняється від нуля, не виявлені.

У природі благородні гази представлені досить широко, особливо гелій, який посідає друге місце серед усіх елементів за розповсюдженістю у Всесвіті. На Землі місцями накопичення благородних газів є атмосфера, природні гази і деякі мінерали.

Атмосфера Землі містить переважно азот і кисень, однак третє місце (майже 1% за об'ємом) посідає аргон, випереджаючи при цьому CO_2 . Тому при сучасних масштабах розділення повітря для отримання O_2 і N_2 можливості для одночасного отримання Ar досить широкі. Взагалі ж 1000 м³ повітря містять 9,34 м³ Ar; 18,18 дм³ Ne; 5,24 дм³ Ne; 1,14 дм³ Kr і 86 см³ Xe. Вмістом Rn у повітрі ($6 \cdot 10^{-20}\%$ за об'ємом) можна знехтувати.

Значні кількості Ne (до 7% за об'ємом) містяться у природних газах деяких родовищ, зокрема у США і Канаді. Концентрація інших благородних газів у природних газах нижча, ніж у повітрі.

Певні мінерали (торіаніт, фергюсоніт, монацит та ін.) містять переважно Ne, де його вміст становить 0,8 – 3,5 см³/г. Однак такі джерела гелію не мають промислового значення.

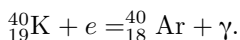
Таким чином можна зробити наступні висновки.

1. Вміст Ar у повітрі, а Ne у природних газах досить великий.
2. Повітря – єдине джерело промислового отримання аргону і рідкісних благородних газів – Ne, Kr, Xe. Видобування благородних газів фактично зводиться до фракційної переробки газової сировини, наприклад повітря.
3. Природні гази з відносно великим вмістом гелію є основним джерелом його промислового видобування.

Гелій на Землі з'являється внаслідок процесів α -розкладання важких радіоактивних ізотопів. За приблизними оцінками це джерело Ne постачає близько $3 \cdot 10^6$ м³ газу на рік, а запас гелію у атмосфері, гідросфері та літосфері разом оцінюється у $5 \cdot 10^{14}$ м³. Більша частина гелію, що утворився на Землі, повільно виходить з атмосфери у Космос,

тому питання про ефективне використання наявного на Землі гелію стоїть досить гостро.

Більша частина представленого в атмосфері аргону (99,6%) складається з важкого ізотопу ^{40}Ar . Цей ізотоп утворюється внаслідок наступного перетворення:



Це перетворення відбувається в більших масштабах, ніж інші реакції утворення благородних газів. Крім того, на відміну від гелію, аргон не виноситься з атмосфери, що сприяє його концентруванню. Вже зараз ресурси аргону майже невичерпні: атмосфера містить у досить концентрованому стані $6,6 \cdot 10^{13}$ т Ar. Теорії походження на Землі інших благородних газів досить суперечливі.

9.2. Будова атомів і фізичні властивості

Електронна будова атомів благородних газів (табл. 9.1) визначає їх високу стабільність до будь-яких хімічних перетворень. Енергія збудження атомів усіх елементів (особливо легких) дуже висока, тому здатність сполучатись з іншими елементами в них суттєво обмежена. Лише Kr, Xe і Rn утворюють сполуки з хімічними зв'язками, причому найбільш багатий на хімічні сполуки радон має період напіврозпаду лише 3,8 діб і робота з ним пов'язана зі значними труднощами. При пропусканні електричного розряду крізь кожний з газів спостерігається відповідне забарвлення світла, однак ніяких хімічних наслідків такий процес не має.

Таблиця 9.1 – Деякі фізичні властивості благородних газів

Елемент	Електронна конфігурація	$T_{\text{кип.}}, \text{ K}$	Енергія збудження, кДж/моль	Колір у розряді
He	$1s^2$	4,18	—	жовтий
Ne	$2s^2 2p^6$	27,13	1601	помаранчевий
Ar	$3s^2 3p^6$	87,29	1110	червоний
Kr	$4s^2 4p^6$	120,26	955	зел.-фіол.
Xe	$5s^2 5p^6$	166,06	801	фіолетовий
Rn	$6s^2 6p^6$	208,16	656	безбарвний

Прості речовини елементів є моноатомними газами, температури кипіння яких збільшуються із зростанням порядкового номера елементу. Не взагалі має найнижчу температуру кипіння серед усіх відомих

рідин. Поблизу температури кипіння фізичні властивості гелію стають унікальними, однак їх розгляд виходить за межі нашого посібника.

Усі благородні гази погано розчиняються у воді через відсутність специфічної взаємодії. Зі збільшенням порядкового номера розчинність у воді та органічних розчинниках збільшується; з розчинів можна виділити при кристалізації сполуки включення – клатрати. Так, гідрати благородних газів мають склад $8E \cdot 46H_2O$ і були виділені для всіх газів, за винятком гелію, який не утворює подібних сполук.

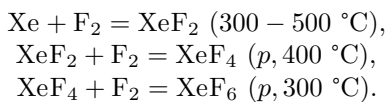
9.3. Хімія ксенону

Ксенон взаємодіє безпосередньо лише з F_2 , однак відомі його сполуки зі ступенями окиснення від +2 до +8. Серед цих сполук є стабільні й саме вони знаходять використання в першу чергу (табл. 9.2).

Таблиця 9.2 – Найважливіші сполуки ксенону

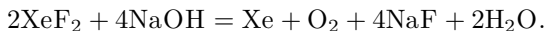
Ступінь окиснення	Сполука	Вигляд	Стабільність
+2	XeF_2	Безбарвні кристали	Гідролізується
+4	XeF_4	Безбарвні кристали	Стабільний
+6	XeF_6	Безбарвні кристали	Стабільний
	$CsXeF_7$	Безбарвні кристали	Розклад. вище $50\text{ }^\circ\text{C}$
	Cs_2XeF_8	Жовті кристали	Стабільний до $400\text{ }^\circ\text{C}$
	$XeOF_4$	Безбарвна рідина	Стабільний
	XeO_3	Безбарвні кристали	Вибухонебезпечний
+8	XeO_4	Безбарвний газ	Дуже нестійкий
	XeO_3F_2	Безбарвний газ	Нестійкий
	XeO_6^{4-}	Безбарвні солі	

Фториди ксенону отримують синтезом з елементів, що взяті у певному співвідношенні:



Отримані фториди можна зберігати у контейнерах з ніколу, при цьому XeF_4 і XeF_6 треба захищати навіть від слідових кількостей води, з якою вони легко реагують.

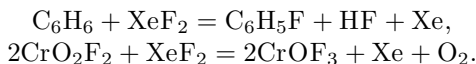
Ксенон дифторид розчиняється у холодній воді з утворенням розчину, що містить молекули XeF_2 . Гідроліз відбувається повільно у кислому та нейтральному середовищах, але швидко у лужному:



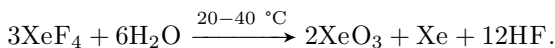
Вимірний у розчині стандартний потенціал процесу



вказує на сильні окисні властивості XeF_2 . У газовій фазі окрім окисних властивостей XeF_2 проявляє здібність вводити фтор до складу інших сполук, переважно органічних:

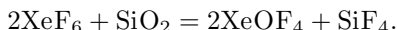


Тетрафторид формально є найбільш стійким фторидом благородних газів, однак він швидше реагує, ніж XeF_2 . При цьому гідроліз відбувається з утворенням вибухонебезпечного XeO_3 :

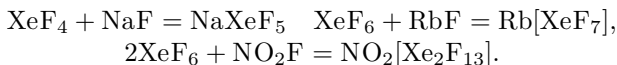


Подібно до XeF_2 , тетрафторид здатний фторувати органічні сполуки і знаходить використання, наприклад, у специфічних реакціях заміщених ароматичних сполук.

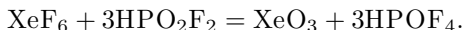
XeF_6 має найбільшу активність серед фторидів ксенону. Його активності достатньо для переведу SiO_2 у вигляді кварцу в SiF_4 :



Усі три фториди здатні утворювати аніони, стабільність яких вище за стабільність вихідного фториду:



Схильний до вибуху ксенон (+6) оксид можна отримати за реакцією фторування однієї з фосфатних кислот:



У водному розчині XeO_3 стабілізується, але все ще існує у вигляді молекул. Лише в лужних розчинах XeO_3 проявляє кислотні властивості шляхом приєднання групи OH^- :



Подальша стабілізація відбувається шляхом диспропорціонування у лужному розчині:

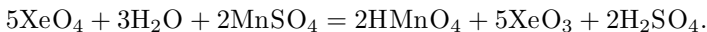


Іон XeO_6^{4-} входить до складу деяких стабільних солей, наприклад $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Відповідна кислота H_4XeO_6 є дуже слабкою,

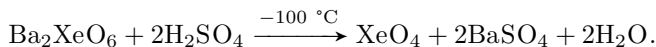
тому водні розчини ксенатів (+8) мають сильно лужну реакцію внаслідок гідролізу. З іншого боку, навіть за $pH = 11,5$ розчини ксенатів (+8) виділяють кисень і виступають при цьому як потужні окисники:



Тетраоксид XeO_4 ще менш стабільний за XeO_3 . Для XeO_4 , як і для його похідних – ксенатів (+8) – характерні сильні окисні властивості навіть у нейтральному середовищі:



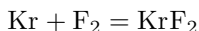
Одержують XeO_4 з солей кислоти H_4XeO_6 обережним витісненням більш сильною кислотою:



Перелічені сполуки ксенона з киснем і фтором, а також оксофториди ксенону (XeOF_4 , XeO_2F_2 тощо) є найбільш стабільними похідними Хе. Сполуки з іншими елементами Періодичної системи нестабільні навіть за низьких температур. Наприклад $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ розкладається при кімнатній температурі вже за півгодини.

9.4. Хімія криптону

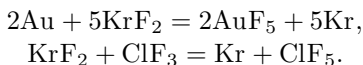
Хімія цього елемента майже не вивчена, але, як і хімія благородних газів в цілому, інтенсивно розвивається. Так, якщо перша сполука криптону була отримана шляхом прямої взаємодії при $-196\text{ }^\circ\text{C}$



то зараз цю ж сполуку отримують у електричному розряді при $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Існують відомості про криптонову кислоту H_2KrO_4 та її солі, однак вони сильно відрізняються у різних авторів і тому не можуть бути достовірними.

Можна лише стверджувати, що сполуки криптону будуть менш стабільними за аналогічні сполуки Хе ($\Delta H_f^\circ(\text{KrF}_2) = +63\text{ кДж/моль}$, $\Delta H_f^\circ(\text{XeF}_2) = -105\text{ кДж/моль}$). Цю особливість вже використовують у деяких синтезах: зокрема KrF_2 фторує сполуки за більш низьких температур, ніж F_2 . Така особливість принципово важлива для термічно нестійких сполук. При цьому більшість елементів окиснюється до вищого ступеню окиснення, іноді – абсолютно не характерного для елемента:



9.5. Використання елементів та їх сполук

Залежно від характеру процесу благородні гази можуть виконувати наступні функції:

- створювати пасивне середовище, що виключає можливість зміни складу і поверхневої структури хімічно активних матеріалів;
- регулювати швидкість хімічних реакцій, що залежить від концентрації активних газів;
- десорбувати розчинені гази з розплавлених металів (шляхом барботажу гелію);
- забезпечувати інтенсивне відведення тепла;
- створювати робоче середовище для джерел світла та електровакуумної техніки;
- забезпечувати отримання низьких температур (рідкі He і Ne).

З розвитком техніки вимоги до чистоти матеріалів лише підвищуватимуться. Робота з матеріалами високого ступеню чистоти можлива лише у вакуумі або у атмосфері благородного газу. Обрання одного з цих шляхів чи їх комбінація на різних стадіях техпроцесу залежить від конкретних вимог, але використання газу має ряд переваг. Наприклад, на відміну від вакууму, гази виконують динамічні функції: відводять тепло та гази, які не належать до цільових продуктів реакції.

Отримання Zr, Ti, U і деяких інших металів відбувається шляхом відновлення хлоридів у інертній атмосфері. При вакуумному плавленні сталі інертні гази використовують для попередження бурхливого кипіння рідини під час виділення CO.

Зварювання металів у захисному середовищі (Ar, He) використовується для багатьох металів і сплавів. У поточний час цим методом виконується майже 20% зварювальних робіт.

У ядерній техніці благородні гази необхідні не лише на певних стадіях отримання ядерного пального. При використанні у реакторах рідкометалічних теплоносіїв останні працюють у середовищі гелію. Гелій знаходить використання при пошуку дефектів на поверхнях реактору та є неперевершеним у цій ролі.

Отримання низьких температур на рівні 4 K неможливе без використання гелію. Так само Ar, Kr і Xe є незамінними як при наповненні ламп розжарювання, так і люмінесцентних ламп. Заміну азоту повітря на гелій використовують при лікуванні деяких захворювань, а також як дихальну суміш для водолазів.

10. d^4 -елементи

10.1. Загальні положення

У дану групу входять хром, молібден і вольфрам. У перших двох елементів підгрупи спостерігається провал зовнішнього s -електрона на d -підрівень, внаслідок чого електронні конфігурації хрому та молібдену мають вигляд $3d^5 4s^1$ і $4d^5 5s^1$. У вольфраму провал електрона не відбувається, тому його електронна конфігурація має вигляд $4f^{14} 5d^4 6s^2$. Енергія відриву першого електрона від нейтрального атома зростає від Cr до W через посилення ефекту проникнення зовнішнього електрона під екран d (у вольфраму) f оболонки. Тому хімічне благородство зростає у цьому ж ряду. Другі потенціали іонізації хрому і молібдену відповідають відриву вже d -електрона, тоді як у W – ще s . Тому значення цих потенціалів близькі у Cr і Mo, але відрізняються від другого потенціалу вольфраму. Шості потенціали іонізації близькі для Mo і W, тому можна спрогнозувати близькість властивостей Mo (+2) до Cr (+2), а властивостей сполук Mo (+6) – до властивостей сполук W (+6).

У вищому ступені окиснення d^4 -елементи проявляють схожість з p^4 -елементами через подібність електронних конфігурацій E (+6).

Наявність великої кількості неспарених електронів на d -підрівні дозволяє елементам цієї групи утворювати додаткові зв'язки між атомами. Ці зв'язки надзвичайно характерні для даної групи, особливо для молібдену і вольфраму. Сполуки, у яких атоми металу безпосередньо пов'язані між собою ковалентними зв'язками, називаються кластерними.

Стійкість ступенів окиснення змінюється у елементів закономірно. У хрому найбільш стійким є ступінь окиснення +3, а у молібдену і вольфраму – вищий ступінь окиснення +6.

10.2. Прості речовини

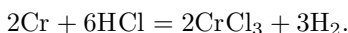
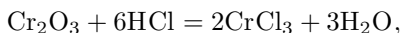
У вигляді простих речовин усі три елементи – метали з високими температурами плавлення (табл. 10.1). Це найбільш тугоплавкі метали у своїх d -рядах, а вольфрам – самий тугоплавкий серед металів. Тугоплавкість можна пояснити значним внеском ковалентного зв'язку за рахунок неспарених електронів на d -підрівні.

Схеми взаємодії d^4 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 10.1 і рис. 10.2.

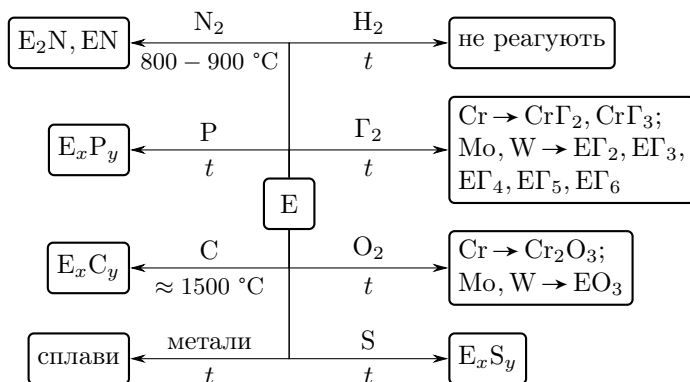
Таблиця 10.1 – Деякі характеристики металів

	Cr	Mo	W
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1875	2620	3395
$E^\circ(\text{E}^{+3} \rightarrow \text{E}), \text{В}$	-0,74	-0,20	+0,11

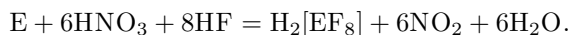
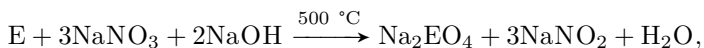
Метали доволі інертні та стійкі по відношенню до води та кисню за рахунок утворення суцільної оксидної плівки. Руйнування оксидної плівки різко збільшує активність металів, адже, наприклад, хром має доволі низький електродний потенціал. Хром реагує з розведеними кислотами, оскільки характер його оксидної плівки (близької за складом до Cr_2O_3) – амфотерний:



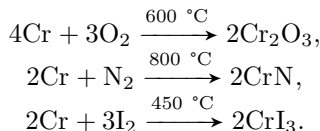
У цих умовах Мо і W стійкі завдяки захисним плівкам складу EO_3 кислотного характеру. Слід зауважити, що усі три метали пасивуються у концентрованих кислотах-окисниках. У лужних середовищах Мо і W менш стійкі за хром, для якого не характерне утворення вищого оксиду на поверхні.

Рисунок 10.1 – Схема взаємодії d^4 -елементів з простими речовинами

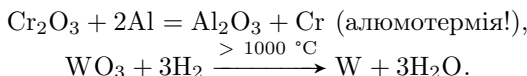
Кращими розчинниками для молібдену та вольфраму є розплавлені луги у присутності окисника, а також гаряча суміш нітратної та фторидної кислот:



У порошкоподібному стані метали більш активні: при нагріванні вони легко згоряють до оксидів (Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3), а також реагують з більшістю інших неметалів. При цьому найбільшу активність серед трьох металів виявляє хром:



Одержання металів зводиться на останній стадії до відновлення їх оксидів алюмінієм (у випадку хрому), або воднем:



Якщо металічний вольфрам використовуватиметься для виготовлення твердих сплавів на основі його карбіду, то відновлення можна вести більш дешевим вуглецем:

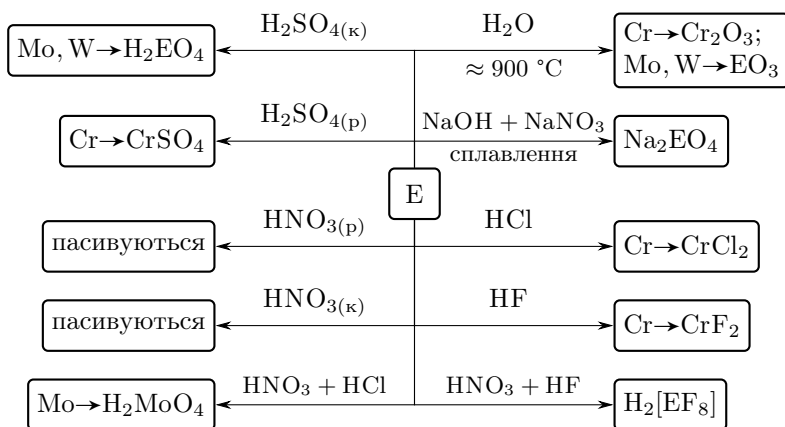


Рисунок 10.2 – Схема взаємодії d^4 -елементів з важливими реагентами

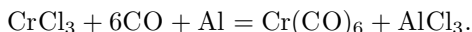
10.3. Сполуки E (0)

Комплексні сполуки E (0) утворюються з лігандами, що здатні надавати електронну пару на вільні np -орбіталі атома метала (σ -донор) або прийняти пару електронів з $(n - 1)d$ -орбіталей за π -механізмом.

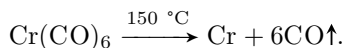
Подібним лігандом виступає молекула CO, тому для всіх металів даної групи відомі карбоніли складу $E(CO)_6$, будова яких описується схемою, представленою на рис. 10.3.



Карбоніл метала одержують при відновленні його сполуки у присутності CO, наприклад:



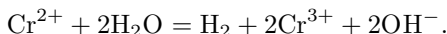
Внаслідок своєї термічної нестійкості карбоніли переважно використовують для одержання дуже чистих металів:



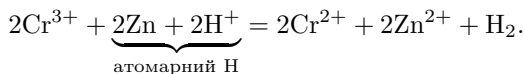
Молекула CO ізоелектронна молекулі N_2 , тому можна очікувати існування комплексів металів даної групи з азотом. Дійсно, у природних умовах зв'язування атмосферного азоту у рослинах відбувається через комплекси молібдену.

10.4. Сполуки E (+2)

Цей ступінь окиснення малохарактерний для хрому і не характерний для Mo і W. Сполуки Cr (+2) – потужні відновники, котрі легко окиснюються не лише киснем повітря, але й водою:



Найбільш стійкою сіллю Cr (+2) є ацетат, який одержують відновленням Cr^{3+} воднем у момент виділення у розчині, що очищений від слідів кисню (під шаром органічного розчинника):



Водний розчин Cr (+2) ацетату має червоний колір через утворення кластерного комплексу $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 10.4). Інші сполуки Cr (+2) забарвлюють водні розчини у блакитний колір.

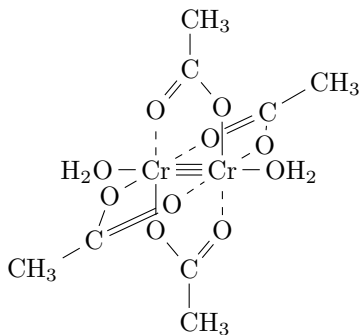
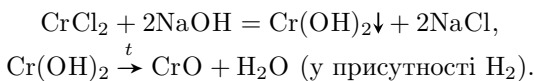
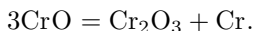


Рисунок 10.4 – Структура кластера ацетату хрому (+2)

Гідроксид і оксид хрому (+2) проявляють лише основні властивості; розчиняються лише у кислотах, але не у лугах. Їх одержують з солей хрому (+2) за реакціями (у відсутності повітря!):



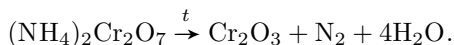
Нестійкість ступеню окиснення +2 для d^4 -елементів проявляється й у схильності до диспропорціонування:



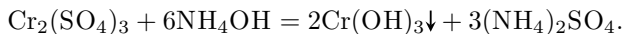
З цієї причини не вдається одержати оксигенвмісні сполуки (оксид, гідроксид) Мо (+2) і W (+2).

10.5. Сполуки E (+3)

Це найбільш стійкий ступінь окиснення хрому. Оксид Cr_2O_3 представляє собою сіро-зелений порошок, який не розчиняється у воді, кислотах та лугах. Легше за все його одержують термічним розкладанням амоній дихромату:



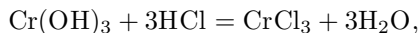
Гідроксид хрому (+3) одержують реакцією обміну через його нерозчинність у воді:



Використання водного розчину амоніаку у цій реакції доцільніше за розчин луку, адже у надлишку луку осад розчиняється:

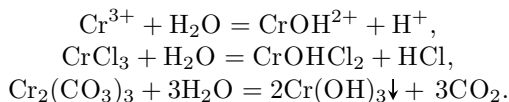


Розчинення відбувається також і у кислих розчинах:



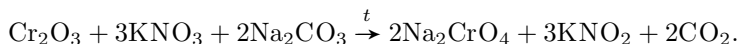
тому можна стверджувати, що $\text{Cr}(\text{OH})_3$ має амфотерний характер.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ – дуже слабка основа, тому солі Cr^{3+} сильно гідролізовані у розчині. Деякі сполуки не вдається одержати у розчині через перебіг повного гідролізу:



З перебігом часу реакційна здатність $\text{Cr}(\text{OH})_3$ знижується з одночасним виділенням води. Це відбувається внаслідок заміни зв'язків $\text{Cr}-\text{O}-\text{H}$ на більш міцні зв'язки $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$. Стійкість гетероланцюгів $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ аналогічна до представника p^4 -елементів – сульфуру.

Внаслідок стійкості ступеню окиснення +3 для хрому похідні Cr (+3) не проявляють виражених окисних чи відновних властивостей. Їх окиснення відбувається у лужному середовищі; краще за все – при сплавленні:

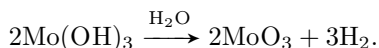


Якщо хімія Cr (+2) нагадує хімію Fe (+2), то сполуки Cr (+3) подібні за властивостями сполукам Al (+3), що зумовлено близькістю іонних радіусів (1,97 та 1,89 ангстрем відповідно). У Cr (+3) оксид і гідроксид поведуть себе аналогічно Al_2O_3 і $\text{Al}(\text{OH})_3$, а сульфіді та карбонати обох металів розкладаються водою.

Сполуки Mo (+3) одержують відновленням сполук у більш високих ступенях окиснення:



Гідроксид $\text{Mo}(\text{OH})_3$, який одержують аналогічно $\text{Cr}(\text{OH})_3$, виступає сильним відновником. Він розкладає воду з виділенням водню і утворенням MoO_3 :



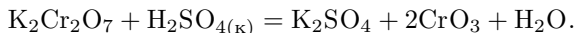
10.6. Сполуки E (+6)

Ступінь окиснення +6 характерна для молібдену і вольфраму, а також має велике значення для хімії хрому. Все сполуки хрому (+6), крім CrF_6 , містять кисень і виступають потенційними окисниками.

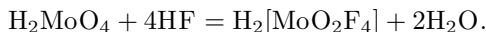
Оксиди Mo і W одержують наступним чином:

- $2\text{Mo} + 3\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3$ – синтез з елементів;
- $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$ – із сполук;
- $\text{H}_2\text{MoO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ – зневоднення кислот.

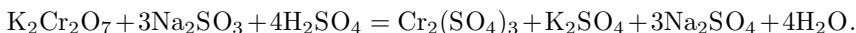
CrO_3 одержують лише непрямим шляхом:



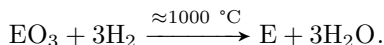
Всі оксиди EO_3 – кислотні. Сила кислоти зменщується від хроматної H_2CrO_4 ($pK \approx 1$) до вольфраматної H_2WO_4 . Цікаво, що молібдатна кислота може реагувати з рядом кислот з утворенням комплексних сполук, а не солей:



Окисні властивості добре виражені у Cr (+6), особливо у кислому середовищі:



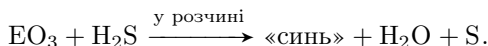
Молібден (+6) и вольфрам (+6) практично не проявляють окисних властивостей. Однак, при нагріванні MoO_3 легко відновлюється до нижчих оксидів, а при високій температурі – до металу:



Гідроген сульфід і деякі сульфіди металів при взаємодії з MoO_3 утворюють сульфіди:

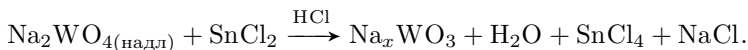


Цікавим прикладом окисної здатності Mo (+6) і W (+6) є відновлення відповідної кислоти м'яким відновником (H_2S):



При цьому утворюється суміш продуктів синього кольору (вольфрамів та молібденові сині) із змінним ступенем окиснення Mo чи W від +4 до +6. Ці продукти можна виділити у вільному стані, наприклад Mo_9O_{26} ; вони представляють собою оксиди змінного складу.

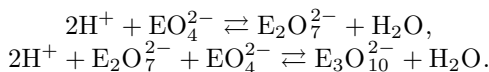
Для W відомі також так звані «вольфрамові бронзи» складу Na_xWO_3 ($0 < x < 1$):



При $x = 0$ маємо WO_3 (діелектрик), а при $x = 0,9$ – сполуку золотавого кольору (типу бронзи) з високою електричною провідністю. «Вольфрамові бронзи» утворені фрагментами WO_3 , які формують

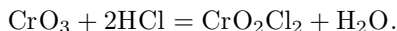
кубічну решітку. У порожнечах цієї решітки можуть знаходитися атоми металу, іонізація яких призводить до делокалізації електронів і появи металічних властивостей у сполуки.

Подібно до p^4 -елементів у ступені окиснення +6, d^4 -елементи у цьому ступені окиснення проявляють схильність до утворення полісполук. Так, у кислих розчинах встановлюється рівновага:



Подальше підкислення розчину призводить до утворення поліхромат-іонів. Навпаки, зменшення кислотності середовища зміщує рівновагу у сторону хромату. При переході від хромат-іону до поліхроматів відбувається зміна забарвлення від жовтого до червоно-коричневого. Поліхромові кислоти не виділені, а їх солі мають велике практичне значення, особливо калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Зокрема хромову суміш ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$) використовують для миття лабораторного посуду з метою видалення слідів забруднення (зокрема органічних сполук) на його поверхні.

При дії гідрогенхлориду на CrO_3 утворюється хромілхлорид CrO_2Cl_2 :

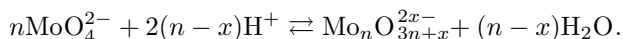


CrO_2Cl_2 є стійкою, хоча і чутливою до світла сполукою. У органічних синтезах CrO_2Cl_2 використовують як зручний окисник, адже він здатний окиснити більшість органічних сполук.

Відомі 3 типи солей молібденових кислот, що відрізняються формальним співвідношенням $\text{E}_2\text{O} : \text{MoO}_3$

- нормальні молібдати ($\text{E}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1$): $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ (або Na_2MoO_4), $\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$ (PbMoO_4);
- ізополімолібдати ($\text{E}_2\text{O} : \text{MoO}_3 < 1$): $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$;
- основні полімолібдати ($\text{E}_2\text{O} : \text{MoO}_3 > 1$): Pb_2MoO_5 .

При цьому основні сполуки не існують у розчинах і розкладаються вологою повітря, а характер рівноваг за участю ізополімолібдатів дуже складний, наприклад:



Нормальні молібдати стійкі при $\text{pH} \geq 6,5$ (табл. 10.2), вже при $\text{pH} = 2-5,5$ утворюються гексамолібдати; метамолібдати утворюються при $\text{pH} = 1,9-2,6$, при $\text{pH} < 1,25$ утворюються додекамолібдати $\text{M}_{18}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ і далі – оксокатіони типу MoO_2^{2+} , а при $\text{pH} = 0,9$ частково

виділяється гідрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При подальшому підкисленні осад гідрату розчиняється з утворенням розчинних гетерополімолібдатів. Сполуки, подібні до молібдатів, існують у вольфраму: нормальні, полі- та основні.

Таблиця 10.2 – Форми існування Мо (+6) при різних рН

рН	Молібдат
< 0,9	$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,9 – 1,1	MoO_2^{2+}
1,1 – 1,3	$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{18-}$
1,9 – 2,6	$\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$
2,5 – 5,5	$[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$
> 6,5	$[\text{MoO}_4]^{2-}$

Одержання нормальних (1), полі- (2) та основних (3) солей можна описати наступними рівняннями реакцій:

1. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{CaMoO}_4 + 2\text{NaCl}$;
2. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{MoO}_4 = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$;
3. $2\text{CaO} + \text{WO}_3 = \text{Ca}_2\text{WO}_5$ – лише у сухому вигляді.

У молібдену і вольфраму крім ізополісполук типу $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ і $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ відомі і гетерополісполуки типу $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$. У всіх таких сполуках атоми метала пов'язані між собою через місткові атоми кисню. Структурною одиницею подібних сполук виступає октаедр $[\text{EO}_6]$, котрий поєднується з сусідами вершиною або ребром з утворенням складних об'ємних структур.

10.7. Сполуки з іншими неметалами

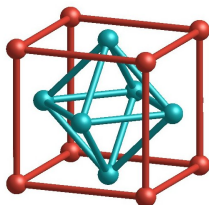
Галогеніди металів мають різний склад і будову (табл. 10.3). Фтор здатний окиснити всі метали до гексафторидів, а для хлору ситуація змінюється. Склад вищих хлоридів вказує на стабілізацію вищого ступеню окиснення при переході від хрому до вольфраму. Інші галогени мають нижчу за хлор окисну активність, що й пояснює склад відповідних вищих галогенідів.

Особливий інтерес представляють нижчі хлориди металів. Хлориди хрому CrCl_2 і CrCl_3 є солеподібними сполуками, а MoCl_2 і WCl_2 – ні. Ці сполуки мають кластерну будову, тобто містять зв'язки метал-метал. Сполука MoCl_2 є агрегатом складу $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$, що містить шестиядерний кластер $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ (рис. 10.5). 8 атомів хлору займають вершини кубу, а 6 атомів метала – середини граней цього кубу.

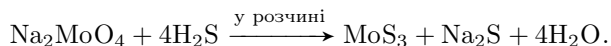
Таблиця 10.3 – Склад вищих галогенідів d^4 -елементів

	F	Cl	Br	I
Вищий галогенід	CrF ₆	CrCl ₄	CrBr ₃	CrI ₃
	MoF ₆	MoCl ₅	MoBr ₄	MoI ₃
	WF ₆	WCl ₆	WBr ₆	WI ₄

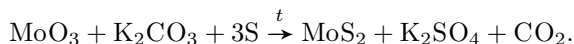
Іншим прикладом є іони $[\text{E}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Іон $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ містить три місткових атоми хлору, але не є кластером, тоді як у $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ і $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ утворюються зв'язки метал-метал. Тому відстань метал-метал у $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ дорівнює 0,31 нм, а у $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ – 0,24 нм.

Рисунок 10.5 – Будова кластеру $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

Сульфіди елементів одержують переважно прямим синтезом. Продукти, що утворюються, мають ковалентний характер і поведуть себе як напівпровідники. Хром дає лише CrS і Cr_2S_3 , а молібден та вольфрам – ES₂ і ES₃. MoS_3 утворюється при пропусканні гідроген сульфід у кризь розчини молібдатів:



Нагрівання MoS_3 призводить до його розкладання на MoS_2 і сірку, однак на практиці MoS_2 одержують іншим шляхом:

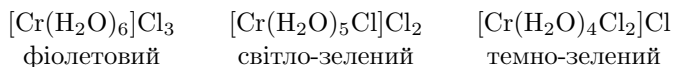


MoS_2 широко використовують як тверду змазку. У цій ролі він не має собі рівних, адже зберігає свої властивості навіть у глибокому вакуумі, на відміну від графіту.

10.8. Комплексні сполуки

Хімія d -елементів багата комплексними сполуками, не є винятком і d^4 -елементи. Багата кількість зі згаданих вище сполук є комплексними. Наприклад, водні розчини солей Cr (+3) містять комплексний іон $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ синьо-фіолетового кольору, що визначає колір розчинів солей Cr (+3).

Для комплексів Cr (+3) характерне КЧ = 6. Склад комплексу може змінюватися, проте КЧ залишається постійним. Так, для сполук Cr (+3) характерна гідратна ізомерія:

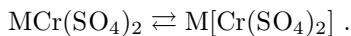


Подібним чином відбувається і гідроліз сполук Cr (+3): молекули води у координаційній сфері замінюються гідроксид-іонами. При цьому одноядерні комплекси перетворюються у поліядерні та наприкінці випадає осад складу $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

До катіонних комплексів хрому (+3) належать і амінокомплекси, які не характерні для Al (+3). У твердому стані ці комплекси стійкі, а у водних розчинах вони руйнуються:

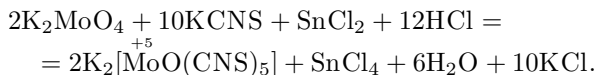


Особливу групу сполук хрому (+3) складають галуни загального складу $\overset{+1}{\text{M}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$, котрі за стійкістю займають проміжне положення між простими і комплексними сполуками:



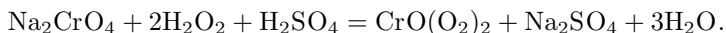
Відомі й аніонні комплекси хрому (+3) – вже згадані $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ і гідросокомплекси $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Як і аммоніачні комплекси, ці сполуки стійкі у вільному стані, а у розчині розкладаються.

У більшості комплексних сполук Mo і W мають ступінь окиснення +6, хоча й інші ступені окиснення цих металів стабілізуються завдяки саме утворенню комплексів:



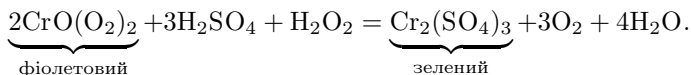
У комплексах Mo (+6) і W (+6) лігандами виступають, головним чином, атоми фтору та кисену. Вже згадані комплекси $[\text{EF}_8]^{2-}$ дозволяють перевести метал у розчин у кислому середовищі, а характерні для всіх d^4 -елементів пероксидні комплекси розглядаються нижче.

Утворення фіолетового пероксидного комплексу хрому (+6) є дуже чутливою реакцією:



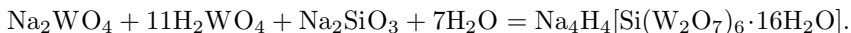
Комплекс $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ легко екстрагується органічним розчинником (наприклад, етером) і надає йому яскраво-синього забарвлення.

Тому за допомогою цієї реакції можна визначити доволі незначні кількості хрому. У водному розчині пероксидний комплекс руйнується дуже швидко (за лічені секунди):



Пероксосополики молібдену і вольфраму мають склад $\text{Na}_2[\text{E}(\text{O}_2)_4]$ та можуть бути одержані за аналогічною реакцією.

До комплексів відносять також гетерополісополики, наприклад: $\text{Na}_3[\text{P}^{\text{+5}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Na}_8[\text{Ce}^{\text{+4}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]$, димерний $\text{K}_8[\text{Co}_2^{\text{+2}}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$. Гетерополісополики одержують тривалим кип'ятінням щойно осаджених осадів вольфраматної та молібдатної кислот, а також розчинів їх солей з кислотою або сіллю, що містить аніон з атомом-комплексотвірником даної гетерополісополики:



10.9. Використання сполук елементів

Хром.

- Основний споживач хрому – чорна металургія. Сталь, що містить більше 10% хрому називається нержавіючою.
- Сплав ніколу з хромом (ніхром) має високу жаростійкість і використовується у нагрівальних елементах.
- У вигляді тонкої (5 мкм) плівки хром – тверде декоративне покриття.
- Cr_2O_3 у вигляді пасти використовують як м'який абразивний матеріал.

Молібден.

- Компонент спеціальних легованих сплавів, що характеризуються корозійною стійкістю і термічною міцністю.
- Молібден – важливий мікроелемент, компонент добрив.
- Дисульфід молібдену використовують як тверду змазку.
- Металічний молібден – матеріал утримувачів спіралей у лампах розжарювання.

Вольфрам.

- Матеріал спіралей ламп розжарювання.
- Сплави вольфраму використовують у машинобудуванні (матеріал інструменту, сплав побідит).
- Легуючий компонент у сталях.

11. d^5 -елементи

11.1. Загальні положення

До d^5 -елементів належать манган, технецій і реній. Попри наявність у атомах елементів стійкої конфігурації наполовину заповненого d -підрівня $(n-1)d^5ns^2$, ступінь окиснення +2 виявляється стійким лише для Mn. Властивості сполук Tc і Re більше схожі між собою, ніж зі сполуками мангану.

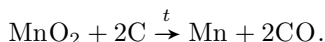
Для мангану характерні ступені окиснення +2, +4 і +7, хоча можна одержати і похідні Mn (0), Mn (+3), Mn (+5), Mn (+6) і навіть Mn (-1). Для ренію характерні та стійки сполуки у вищому ступені окиснення, а для технецію – сполуки Tc (+4), Tc (+6) і, особливо, Tc (+7).

Технецій є радіоактивним елементом, що рідко зустрічається у природі, адже $t_{1/2}({}^{97}\text{Tc}) = 2,6 \cdot 10^6$ років. Це – перший штучно синтезований елемент (1947), про що свідчить його назва. Згодом спектральні лінії технецію були знайдені й у деяких зірках.

11.2. Прості речовини

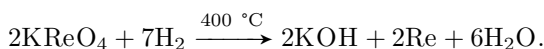
Манган широко розповсюджений на Землі, причому утворює як власні мінерали на основі MnO_2 (піролюзит), так і супроводжує ферум у його мінералах. Реній належить до найбільш рідкісних і розсіяних елементів та знаходиться у вигляді домішок у рудах Mo і W. Технецій знаходиться у природі лише у незначних кількостях і основним джерелом його є плутонієві реактори.

Манган відновлюють з його оксидів або алюмінієм (у лабораторії), або коксом:



Останній варіант використовують для одержання сплавів марганцю з залізом (феромарганцю), котрі широко використовують у металургії.

Із збагачених відходів реній окисненням переводять у вищий оксид і далі – у калій ренат (+7), який відновлюють воднем:



Tc накопичується в ядерних реакторах, причому ${}^{99}\text{Tc}$ становить до 6% маси уламків ділення U. З огляду на те, що $t_{1/2}({}^{99}\text{Tc}) = 2 \cdot 10^5$ років, за певний проміжок часу можна накопичити кілограмові кількості технецію.

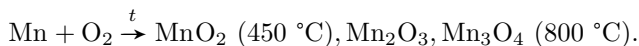
У вигляді простих речовин елементи є тугоплавкими металами з низькою активністю за звичайних умов. Високі температури плавлення (табл. 11.1), особливо у Tc і Re, зумовлені наявністю міцних зв'язків метал-метал.

Таблиця 11.1 – Деякі характеристики металів

	Mn	Tc	Re
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	2172	1244	3180
$E^\circ(\text{M}^{+2} \rightarrow \text{M}), \text{В}$	-1,18	+0,40	(+0,30)

Схеми взаємодії d^5 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 11.1 і рис. 11.2.

Низька активність металів пояснюється різними чинниками. Манган має негативний електродний потенціал і пасивність марганцю (простої речовини) пов'язана з існуванням оксидної плівки на поверхні метала. Тому на повітрі цей метал стійкий та окиснюється киснем лише при нагріванні:



У кислотах Mn розчиняється дуже легко, з лугами він не реагує:

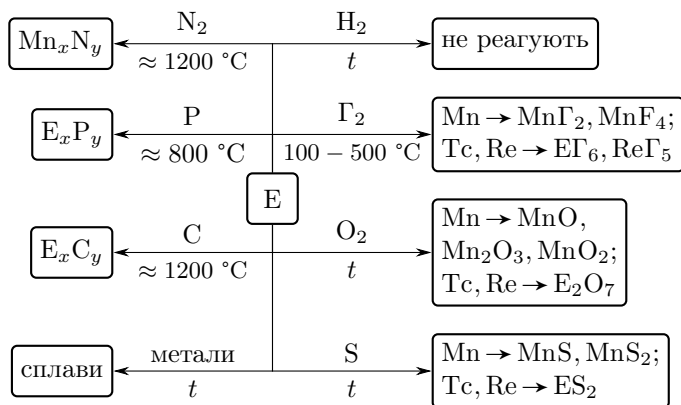
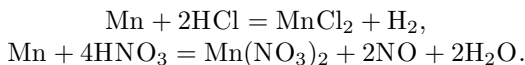


Рисунок 11.1 – Схема взаємодії d^5 -елементів з простими речовинами

Подрібнений марганець здатний розчинятися навіть у водному розчині NH_4Cl , який запобігає утворенню $\text{Mn}(\text{OH})_2$ на поверхні металу (аналогічно поводить себе магній):

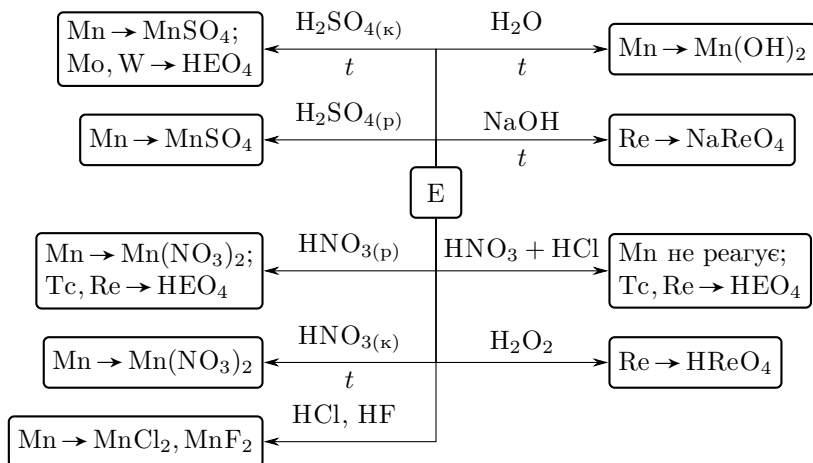
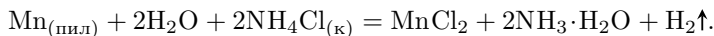
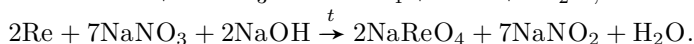
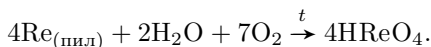


Рисунок 11.2 – Схема взаємодії d^5 -елементів з важливими реагентами

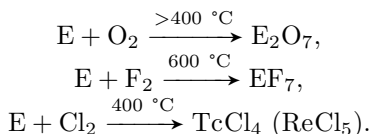
Tc та Re належать до благородних металів. Тому розчиняються вони лише у кислотах-окисниках і у окисних лужних розплавах:



Re взаємодіє з сильними окисниками навіть у нейтральному розчині, причому одразу утворює сполуки у вищому ступені окиснення:



З підвищенням температури активність металів збільшується, адже сполуки Tc (+7) і Re (+7) доволі легко сублимуються і не захищають метал від подальшого окиснення:



11.3. Сполуки E (0)

Для d^5 -елементів характерне утворення карбонілів загального складу $E_2(CO)_{10}$. У цих комплексах реалізується низькоспіновий стан центрального атома (рис. 11.3).

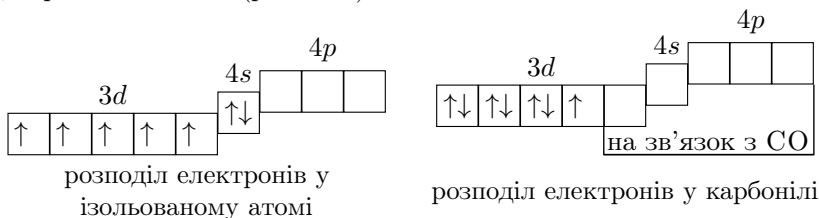
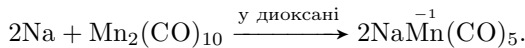


Рисунок 11.3 – Електронна будова атома Mn у карбонілі $E_2(CO)_{10}$

Непарний електрон відповідає за зв'язок метал-метал, 3 електронні пари атома метала беруть участь у π -зв'язуванні, а 5 вакантних орбіталей – у σ -зв'язуванні з молекулами CO.

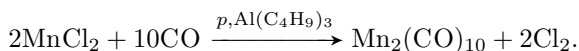
Зв'язок метал-метал не є міцним, тому непарний електрон може бути чинником перебігу реакцій:



Карбоніли розкладаються також при дії кислот:



Одержують карбоніли відновленням сполук елементів у позитивному ступені окиснення у присутності CO:

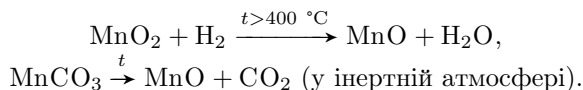


Відомі й гетероядерні карбоніли $MnRe(CO)_{10}$.

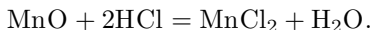
11.4. Сполуки E (+2)

Завдяки високій стійкості електронної конфігурації $3d^5$ цей ступінь окиснення характерний для Mn, тоді як для Tc і Re він невідомий.

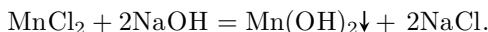
Оксид MnO можна одержати відновленням MnO_2 воднем, оскільки велика спорідненість мангану до кисню не дозволяє одержати такою реакцією метал. Інший шлях синтезу – термічне розкладання солей зі складним аніоном:



MnO – основний оксид, тому легко реагує з кислотами з утворенням солей Mn (+2):

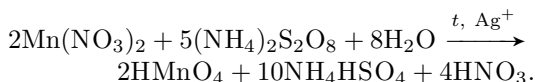


Відповідний гідроксид Mn(OH)₂ не розчиняється у воді, тому його одержують обмінною реакцією, наприклад:



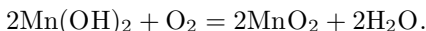
Водний розчин амоніаку не осаджує Mn(OH)₂ з розчинів, тому що Mn(OH)₂ – більш сильна основа, ніж NH₃ · H₂O.

Окисних властивостей сполуки Mn (+2) не виявляють, а самі вони окиснюються лише сильними окисниками, наприклад:



У останній реакції лише перманганат-іон має інтенсивне забарвлення, тому реакцію використовують у аналітичних цілях.

Киснем сполуки Mn (+2) не окиснюються, крім Mn(OH)₂:



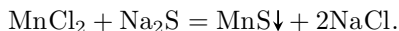
Внаслідок того, що Mn(OH)₂ є слабкою основою, солі Mn (+2) повинні гідролізуватися у розчині. Проте цього не відбувається через утворення стійких аквакомплексів, які будуть розглянуті пізніше. Поєднання цих двох особливостей Mn (+2) – здатність гідролізуватися і утворення аквакомплексів – призводить до неможливості одержання безводних солей з їх кристалогідратів, наприклад Mn(NO₃)₂ з Mn(NO₃)₂·6H₂O. При нагріванні такі солі розкладаються раніше, ніж видалиться вода:



Синтезувати Mn(NO₃)₂ вдається лише у неводному середовищі, наприклад рідкому N₂O₄:



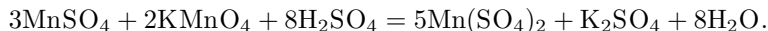
Якісною реакцією на іон Mn²⁺ є утворення манган сульфідів тілесного кольору:



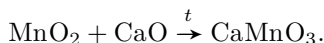
11.5. Сполуки E (+4)

Найбільш розповсюдженою сполукою цієї групи є MnO₂ (піролюзит). Це – нерозчинний у воді амфотерний оксид, у якого переважають

кислотні властивості. Основній функції цього оксиду відповідає сполука $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, яку одержують окисненням MnSO_4 :



Крім $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, MnO_2 і MnF_4 прості сполуки Mn (+4) практично не зустрічаються через високу окисну активність Mn (+4). Аніонні похідні Mn (+4) більш розповсюджені; серед них можна назвати манганати (+4) складу $\text{M}^{\text{II}}\text{MnO}_3$:



Тривале нагрівання на повітрі MnO_2 призводить до утворення манган (+3) оксиду:



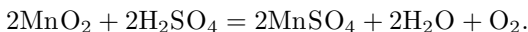
Для сполук Mn (+4) більш характерні окисні властивості. MnCl_4 не утворюється внаслідок перебігу окисно-відновної реакції:



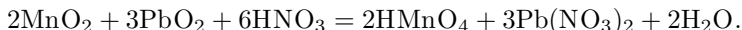
Згадана реакція відбувається між MnO_2 і хлоридною кислотою з утворенням проміжного продукту MnCl_4 :



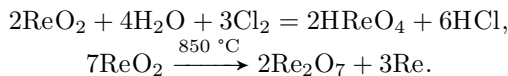
Взаємодія MnO_2 з кислотами-неокисниками призводить до виділення кисню, а не до утворення солей Mn (+4):



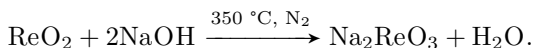
У цілому MnO_2 є доволі сильним окисником у кислому середовищі і в ролі відновника MnO_2 функціонує дуже рідко:



Аналогічні сполуки технецію (+4) і ренію (+4) виступають, на відміну від сполук мангану (+4), як відновники, причому схильні до диспропорціонування:

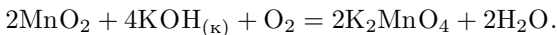


Кислотні властивості TcO_2 та ReO_2 виражені дуже слабо; ренати (+4) можна одержати лише при сплавленні оксиду з лугом:

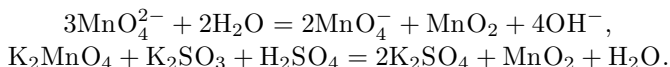


11.6. Сполуки Е (+6)

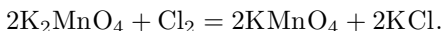
Цей ступінь окиснення мало характерний для елементів групи. Манган (+6) відомий лише у солях лужних металів у вигляді йону MnO_4^{2-} : K_2MnO_4 і Na_2MnO_4 . У промисловості вказані солі одержують окисненням MnO_2 у лужному середовищі:



K_2MnO_4 стійкий лише у лужному середовищі, у слаболужному іон MnO_4^{2-} диспропорціонує, а при наявності відновників – відновлюється:



Лише сильні окисники переводять Mn (+6) у Mn (+7):



Схожість технатів (+6) і ренатів (+6) з K_2MnO_4 полягає у схильності до диспропорціонування. Проте ці сполуки легше окиснюються, ніж відновлюються, що відрізняє їх від K_2MnO_4 :



11.7. Сполуки Е (+7)

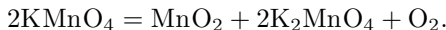
Сполуки d^5 -елементів у цьому ступені окиснення одержують по-різному. Манганати (+7) або перманганати одержують окисненням манганатів (+6) у жорстких умовах, зокрема анодним окисненням. Сполуки Tc (+7) і Re (+7) легко утворюються через оксиди E_2O_7 , які є продуктом окиснення металу на повітрі.

Вищим оксидам відповідають кислоти складу HEO_4 , сила яких знижується від мангану до ренію, аналогічно силі кислот p^5 -елементів. Стійкість сполук Е (+7) помітно відрізняється: у технецію та ренію сполуки доволі стійкі, а у мангану – ні. Так, Mn_2O_7 можна одержати лише непрямим шляхом:



Mn_2O_7 – рідина, схильна до розкладання на MnO_2 і O_2 з вибухом. Агрегатний стан цього оксиду вказує на його молекулярну будову; це – єдиний оксид мангану постійного складу.

Між солями вищих кислот також є відмінність. При нагріванні KTcO_4 і KReO_4 плавляться, а KMnO_4 – розкладається:



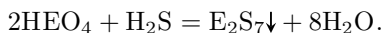
Взагалі KMnO_4 виступає одним з найпотужніших окисників. Його окисна активність суттєво залежить від pH середовища (табл. 11.2).

Таблиця 11.2 – Стандартні потенціали MnO_4^- при різних pH

pH	Реакція	E° , В
<7	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
=7	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
>7	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56

Іони TcO_4^- і ReO_4^- безбарвні у водних розчинах, тоді як MnO_4^- має характерне малинове забарвлення, помітне навіть при сильному розведенні. Цю його властивість використовують у аналітичній хімії.

Особливістю хімії Tc (+7) і Re (+7) є утворення сульфідів при дії H_2S на кислоту:



Це – єдині відомі сульфіди складу E_2S_7 .

11.8. Комплексні сполуки

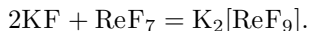
Комплексні сполуки складають значну частину хімії d^5 -елементів. Наприклад, стандартні електродні потенціали технецію та ренію є умовними внаслідок того, що утворення простих катіонів для цих елементів не характерне.

У водних розчинах Mn (+2) існує аквакомплекс $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, котрий надає розчинам слабе рожеве забарвлення. З водних розчинів виділяються кристалогідрати солей типу $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що підтверджує стійкість комплексів.

КЧ 6 манган проявляє у комплексах зі складними лігандами на кшталт CN^- , OH^- , CNS^- , а КЧ 4 зустрічається у галогенідних комплексах. В останньому випадку фторидні комплекси мають КЧ 6, а інші галогенідні – 4: $\text{K}_4[\text{MnF}_6]$ але $\text{K}_2[\text{MnCl}_4]$.

У комплексах стабілізуються нестійкі ступені окиснення. Прості похідні Mn (+3) дуже легко диспропорціонують у розчинах, тоді як комплексні сполуки типу $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ цілком стійкі. Аналогічно технецій та реній у ступені окиснення +4 утворюють стійкі галогенідні комплекси ($[\text{ReF}_6]^{2-}$). У цьому ж ступені окиснення манган не утворює хлориду складу MnCl_4 , проте утворює комплексну сполуку $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$.

У вищому ступені окиснення важкі представники групи, зокрема реній, здатні проявляти високі КЧ (до 9):



Особлива група комплексів Тс і Re – кластери. Наприклад, реній (III) хлорид – кластер складу Re_3Cl_9 , у якому атоми ренію пов'язані між собою хімічними зв'язками, а три з 9 атомів хлору утворюють місткові зв'язки (рис. 11.4).

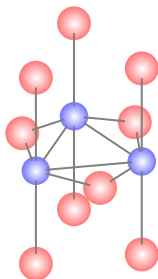


Рисунок 11.4 – Спрощена структура кластера Re_3Cl_9

11.9. Використання сполук елементів

Манган.

- Великі кількості мангану використовують у чорній металургії для легування сталей (видаляє кисень та сульфур)

- Сплав 83% Сц, 13% Мп і 4% Ні (манганін) – матеріал для виготовлення реостатів, адже його електричний опір майже не змінюється з температурою.

- MnO_2 використовують у виробництві сухих гальванічних елементів (елемент Лекланше).

- KMnO_4 – окисник як у неорганічній, так і органічній, а також аналітичній хімії.

Реній.

- Реній – дуже коштовний метал, його використання обмежене.
- Входить до складу сплавів з високою хімічною стійкістю, зокрема при високих температурах (матеріал нагрівальних елементів та сопел реактивних двигунів).

- При введенні до складу сплавів з платиновими металами збільшує їхню механічну стійкість.

- Матеріал спеціальних електричних контактів для високострумних мереж.

12. $d^6 - d^8$ -елементи

12.1. Загальні положення

Традиційно 9 елементів Періодичної системи розглядають спільно у певному порядку. Елементи четвертого періоду Fe, Co і Ni утворюють так звану тріаду феруму. Інші 6 елементів, які називають **платиноїдами**, поділяють на три діади: Ru-Os, Rh-Ir, Pd-Pt. Таке ділення виправдовується близькістю хімічних властивостей саме у чотирьох виділених об'єднаннях елементів.

12.2. Хімія елементів тріади феруму

Електронна конфігурація елементів не є повністю подібною: $3d^6 4s^2$ (Fe), $3d^7 4s^2$ (Co) і $3d^8 4s^2$ (Ni). Проте внутрішні $3d$ -електрони ніколи повністю не беруть участь в утворенні зв'язків, тому властивості сполук елементів виявляються схожими. Основними ступенями окиснення феруму, кобальту і нікелю є +2 і +3. Однак для феруму більш стійким є ступінь окиснення +3, тоді як для двох інших елементів це +2. За кислотно-основними властивостями Fe (+2) нагадує Mg (+2), а Fe (+3) – Al (+3). Причина подібної аналогії полягає у схожості іонних радіусів.

Ферум за розповсюдженістю на Землі займає четверте місце (4,5%), проте більша його частина знаходиться у непридатному для промислового використання стані (алюмосилікати). Промислове значення мають лише руди на основі оксидів феруму FeO і Fe₂O₃. Кобальт і нікель – малорозповсюджені елементи ($3 \cdot 10^{-3}$ і $8 \cdot 10^{-3}\%$), котрі у промисловості видобуваються з поліметалічних руд, хоча й утворюють власні мінерали.

Властивості простих сполук (табл. 12.1) сильно залежать від наявності у них домішок інших елементів. Чисті компактні метали, особливо нікель, стійкі на повітрі за невисоких температур через утворення захисної оксидної плівки, особливо нікель. Проте у вискодисперсному стані дані метали пірофорні, тобто самозаймаються.

Таблиця 12.1 – Деякі характеристики металів тріади феруму

	Fe	Co	Ni
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1539	1768	1453
$E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}), \text{В}$	–0,44	–0,28	–0,25

Схеми взаємодії елементів тріади Fe з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 12.1 і рис. 12.2.

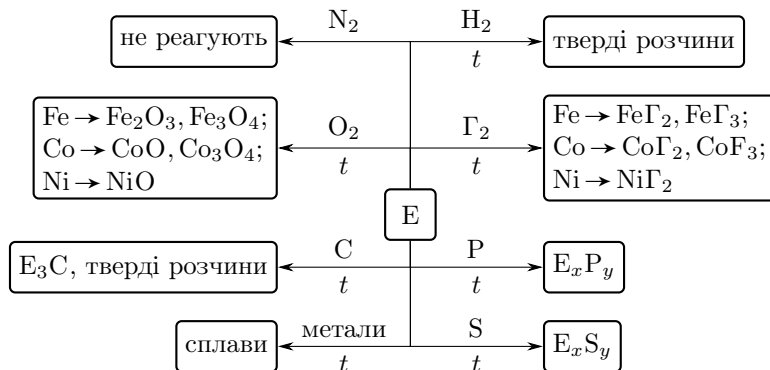


Рисунок 12.1 – Схема взаємодії Fe, Co і Ni з простими речовинами

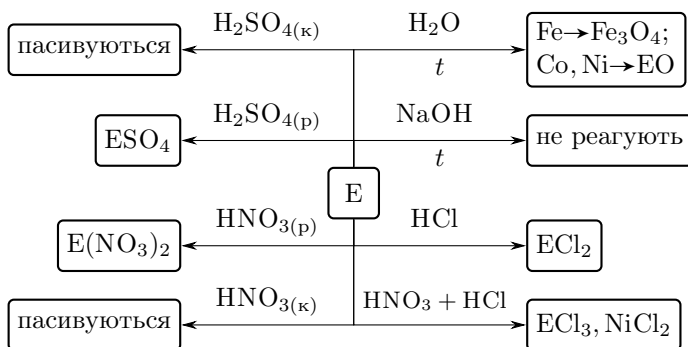
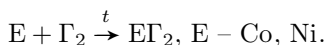
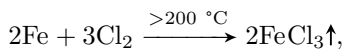


Рисунок 12.2 – Схема взаємодії Fe, Co і Ni з важливими реагентами

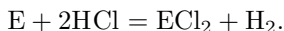
При нагріванні Fe, Co і Ni реагують з багатьма неметалами, причому взаємодія заліза з хлором відбувається особливо інтенсивно завдяки летучості FeCl_3 , який не захищає поверхню металу від окиснення. Навпаки, взаємодія Ni з фтором практично не відбувається через утворення нерозчинної плівки фториду, тому апаратуру з нікелю використовують при роботі з фтором:



З воднем Fe, Co і Ni не утворюють певних сполук, але здатні поглинати його у помітних кількостях, особливо у високодисперсному

стані. Тому метали тріади феруму виступають гарними каталізаторами процесів гідрування.

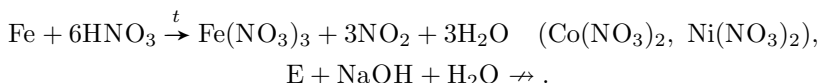
З кислотами-неокисниками метали реагують легко:



Особливістю заліза є реакція з O_2 у присутності води, причому з кожним компонентом окремо компактне залізо практично не реагує:



Кислоти-окисники на холоді пасивують метали, а з лугами реакція не відбувається через основний характер оксидів металів:

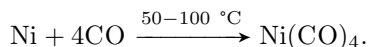


Одержання простих речовин зводиться до відновлення оксидів. Як відновник використовують похідні карбону (кокс, CO), тому одержаний метал містить до кількох відсотків карбону. Залізо з вмістом карбону більше 2% називають чавуном; цей матеріал добре підходить для відливу масивних виробів, проте його механічна стійкість є невисокою. Шляхом випалу карбону у конверторах одержують сталь, з якої можна виготовляти механічно міцні вироби. Залежність властивостей матеріалу від способу його одержання і обробки особливо чітко спостерігається для сплавів заліза: поєднання загартовування і відпуску дозволяє виготовляти різні за структурою і властивостями матеріали.

Одержання Co і Ni – складний процес. На кінцевому етапі оксиди металів відновлюють вуглецем, а метал очищують електролізом.

Сполуки $E(0)$

Цей ступінь окиснення характерний для карбонілів. Ферум утворює карбоніл складу $Fe(CO)_5$, кобальт – $Co_2(CO)_8$, а нікель – $Ni(CO)_4$. Карбоніл нікелю утворюється особливо легко, тому його використовують для одержання чистого нікелю:



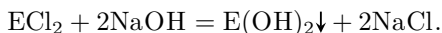
Карбоніли цих металів використовують найширше серед усіх карбонілів. Окрім одержання чистих металів, карбоніли використовують для розділення елементів: $Co_2(CO)_8$ менш леткий, ніж $Ni(CO)_4$.

Сполуки $E(+2)$

Стійкість сполук у цьому ступені окиснення збільшується від Fe до Ni . Це пов'язано з тим, що збільшення заряду ядра при незмінному

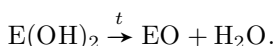
розмірі атома посилює зв'язок між ядром і *d*-елекtrонами, тому останні важче відірвати. Атоми всіх трьох елементів у цьому ступені окиснення мають непарні електрони, тому їх сполуки характерно забарвлені.

Сполуки E (+2) одержують розчиненням металів у кислотах. Гідроксиди E(OH)₂ випадають у осад при додаванні луку до водних розчинів солей:

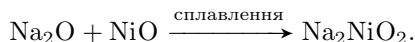


Через слабкість відповідних гідроксидів солі металів гідролізовані у розчині за катіоном. У результаті гідролізу утворюються різні продукти, у тому числі й поліядерні комплекси, наприклад Ni₃(OH)₃³⁺.

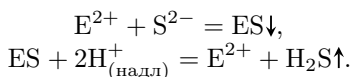
Прожарюванням E(OH)₂ без доступу повітря можна одержати відповідні оксиди:



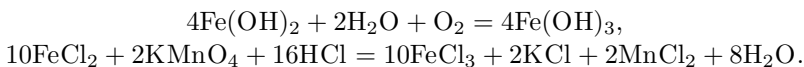
Оксиди і гідроксиди проявляють переважно основний характер; ферати (+2), кобальтати (+2) і нікелати (+2) утворюються лише у жорстких умовах:



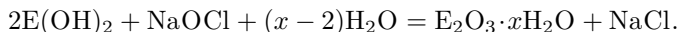
Сульфід E (+2) можна осадити з водних розчинів за допомогою Na₂S або навіть H₂S, крім FeS який (подібно MnS) осаджується лише розчином Na₂S. Сильні кислоти розчиняють ці сульфід E (+2) і цей факт використовують у хімічному аналізі:



Зі сполук E (+2) лише Fe (+2) проявляє помітні відновні властивості. Так, всі прості (не комплексні) сполуки Fe (+2) окиснюються киснем повітря та іншими сильними окисниками:



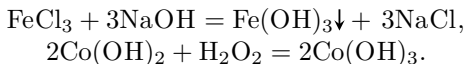
Сполуки кобальту (+2) і нікелю (+2) окиснюються лише сильними окисниками, наприклад NaOCl:



Сполуки E (+3)

Стійкі сполуки у цьому ступені окиснення дає ферум і, частково, кобальт. З похідних Ni (+3) стійкими є лише комплексні сполуки.

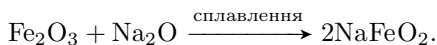
Гідроксиди $E(\text{OH})_3$ одержують дією лугу на розчини солей або окисненням $E(\text{OH})_2$:



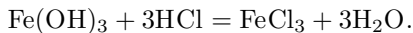
При цьому утворюються продукти зі змінним вмістом води (не мають постійного складу). Оксиди виступають кінцевими продуктами зневоднення гідроксидів, проте одержати чисті Co_2O_3 і Ni_2O_3 не вдається через їх розкладання на кисень і нижчий оксид. Для феруму і кобальту вдається одержати оксиди складу E_3O_4 які можна розглядати як змішані оксиди $\text{EO} \cdot \text{E}_2\text{O}_3$:



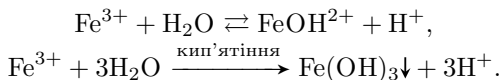
З іншого боку сполуки E_3O_4 є солями, які відповідають кислотній функції гідроксидів $E(\text{OH})_3$. Інші ферати (+3) синтезують сплавленням відповідних оксидів, наприклад:



Набагато краще виражені основні функції $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



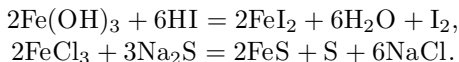
Внаслідок слабкості $\text{Fe}(\text{OH})_3$ як основи солі Fe (+3) гідролізовані у розчині. Продукти гідролізу забарвлюють розчин у характерний бурий колір, а при кип'ятінні розчину випадає осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



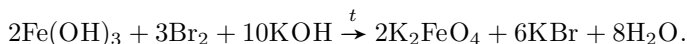
Одержати прості солі Co (+3) і Ni (+3), які відповідають основній функції гідроксиду $E(\text{OH})_3$ не вдається: у кислому середовищі відбуваються окисно-відновні реакції з утворенням солей E (+2):



Сполуки Co (+3) і Ni (+3) можуть бути лише окисниками, причому доволі сильними, а ферум (+3) не належить до сильних окисників. Тим не менш одержати солі E (+3) з аніоном-відновником (I^- , S^{2-}) не завжди вдається. Наприклад:



На відміну від Co та Ni , ферум дає похідні Fe (+6), котрі одержують жорстким окисненням $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у сильно лужному середовищі:



Ферати (+6) у кислому середовищі виступають більш сильними окисниками, ніж MnO_4^- :

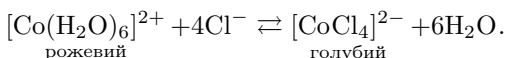


Комплексні сполуки

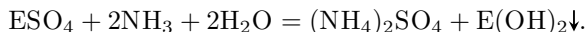
Прості сполуки елементів тріади феруму складають невелику частину хімії цих елементів, а хімія комплексних сполук доволі багата.

Fe, Co і Ni утворюють аквакомплекси складу $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Їх забарвлення визначає колір солей Fe (+2) (блідозелений), Co (+2) (рожевий) і Ni (+2) (зелений). Проте якщо аквакомплекси кобальту (+2) і нікелю (+2) стійкі, то $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ доволі легко окиснюється (див. стор. 139). З іншого боку підвищеною стійкістю на повітрі відрізняється подвійна сіль – сульфат амонію-феруму (+2) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (сіль Мора). Отже у цьому випадку нижчий ступінь окиснення феруму стабілізується за рахунок комплексоутворення.

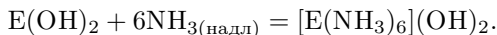
Аквакомплекси кобальту (+2) можуть відігравати роль гігрометра – їх забарвлення залежить від вмісту води у внутрішній сфері комплексу:



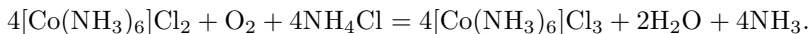
Особливістю феруму є нестійкість його амоніачних комплексів, тому при дії водного розчину NH_3 солі Fe (+2), Co (+2) і Ni (+2) поводять себе по-різному. При дії невеликої кількості розчину амоніаку утворюється осад відповідного гідроксиду:



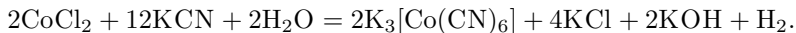
Надлишок розчину амоніаку розчиняє лише гідроксиди Co і Ni, але не феруму:



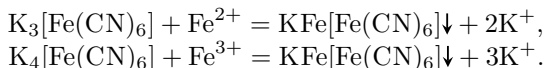
Цікавою особливістю кобальту є залежність стійкості ступеню окиснення металу від типу лігандів. Наприклад, стійкими є аквакомплекси Co (+2) і амінокомплекси Co (+3). Останні не руйнуються навіть концентрованою хлоридною кислотою. У амоніачному комплексі відбувається стабілізація Co (+3), тому окиснення Co (+2) відбувається легко:



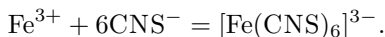
Ще легше перехід $\text{Co} (+2) \rightarrow \text{Co} (+3)$ відбувається при утворенні ціанідних комплексів, причому окисником виступає вода:



Найбільш стійкими комплексами Fe , Co і Ni є ціанідні комплекси. Широке використання у лабораторній практиці мають $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль) і $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль) як реактиви для виявлення іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} відповідно:



В обох наведених реакціях утворюються осадки синього кольору, які називають «турнбулева синь» та «берлінська лазур», відповідно. Крім того, якісну реакцію на Fe^{3+} дають роданід-іони завдяки утворенню червоно-коричневого комплексу:



Якісною реакцією на іон Ni^{2+} є реакція утворення хелатного комплексу (реакція Чугаєва) з диметилглюксимом червоного кольору (рис. 12.3). Подібні комплекси відомі й для Fe , наприклад гемоглобін.

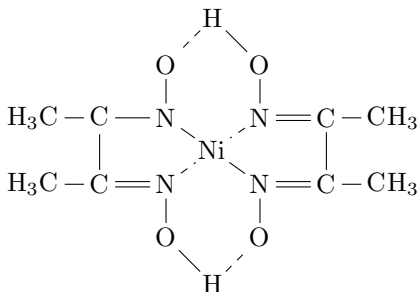
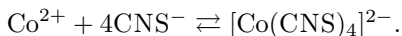


Рисунок 12.3 – Структура диметилглюксимату нікелю

Для кобальту (+2) відомий червоно-фіолетовий роданідний комплекс складу $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, який є стійким лише у концентрованому розчині, що містить надлишок іонів SCN^- , але розкладається при незначному розведенні:



Малорозчинними є гексанітрато(III)кобальтати калію, талію та аргентуму складу $M_3[Co(NO_2)_6]$. На осадженні подібних сполук ґрунтуються методи відділення кобальту від великої кількості елементів.

12.3. Використання сполук феруму, кобальту та нікелю

Ферум.

- Різноманітні чавуни та сталі, зокрема нержавіючі, є основними конструкційними матеріалами сучасної промисловості.

- У обмежених кількостях карбонільне залізо знаходить використання як каталізатор.

Кобальт.

- Сполуки кобальту використовують як синій пігмент при виготовленні фарб.

- Кобальт – компонент потужних постійних магнітів.
- Як каталізатори сполуки кобальту відомі для певних органічних реакцій.

Нікель.

- Більша частина нікелю йде на виготовлення спеціальних сплавів (ніхром, нейзільбер, монель-метал тощо).

- Нікель використовують у роботі з деякими агресивними речовинами, зокрема з F_2 та розплавленими лугами.

- Як каталізатор при гідруванні ненасиченої рослинної олії використовують порошкоподібний нікель.

- Ni – складова частина залізно-нікелевих акумуляторів.

- Декоративні нікелеві покриття використовують у побуті.

12.4. Хімія платиноїдів

Електронна будова атомів платиноїдів відрізняється різноманітністю внаслідок можливості провалу електрона (табл. 12.2). Лише у осмію та іридію спостерігається нормальна послідовність заповнення підрівнів, тоді як у платини стабільна d^9 -конфігурація, а у Pd – $4d^{10}5s^0$. Останні дві конфігурації є унікальними у Періодичній системі. В цілому для металів цього сімейства характерні ступені окиснення від 0 до +8:

Схожість ступенів окиснення елементів є аргументом на користь поділу 6 елементів на три вертикальні діади. Перша діада близька за властивостями до d^5 -елементів, а третя діада – до d^9 -елементів. Платиноїди виступають найкращими комплексотвірниками з усіх елементів Періодичній системі.

Таблиця 12.2 – Деякі характеристики платиноїдів

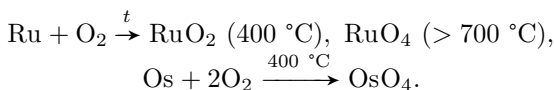
	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Електронна конфігурація	$4d^7 5s^1$	$5d^6 6s^2$	$4d^8 5s^1$	$5d^7 6s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^9 6s^1$
Характерні ступені окиснення	+4, +6, +7, +8	+6, +7, +8	+3	+3, +4	+2	+2, +4
Густина, г/см ³	12,45	22,61	12,41	22,50	12,02	21,45
$t_{пл}$, °C	2310	3050	1960	2443	1552	1769

Прості речовини

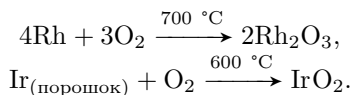
Усі платиноїди – рідкісні елементи, зустрічаються разом і, як правило, у самородному стані (прості речовини). Важливим джерелом цих металів є анодні шлами виробництв міді та нікелю. Складним технологічним процесом є розділення платиноїдів через схожість хімічної поведінки металів.

У вигляді простих речовин платиноїди є тугоплавкими важкими металами, що вказує на міцність зв'язків у кристалах і значну частку ковалентної складової.

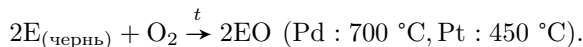
Схеми взаємодії платиноїдів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 12.4 і рис. 12.5. У хімічному плані платиноїди – благородні метали. З киснем платиноїди різних діад реагують по-різному. Ru і Os окиснюються відносно легко:



Rh та Ir окиснюються O₂ в жорстких умовах:



Pd і Pt реагують з киснем лише у вигляді «чорні» (сильно подрібнених металів з розвиненою поверхнею):



Цікаво, що кисень помітно поглинається платиновою чорню за кімнатної температури (1 об'єм платини поглинає 100 об'ємів кисню).

Сіркою Ru і Os, Rh та Ir окиснюються в аналогічних умовах:

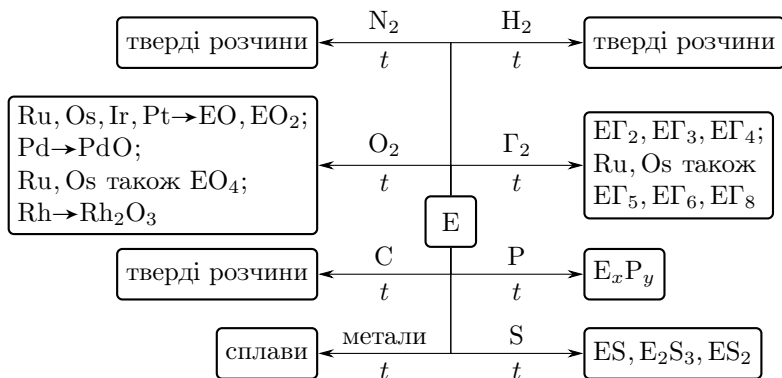
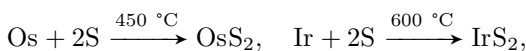
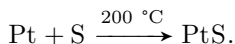


Рисунок 12.4 – Схема взаємодії платиноїдів з простими речовинами



а Pd і Pt реагують набагато легше, ніж з киснем:



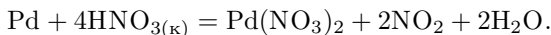
Платинові метали при нагріванні реагують з Cl_2 . При цьому утворюються хлориди різного складу:



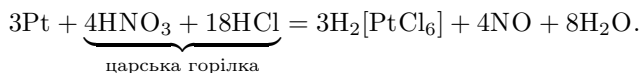
При нагріванні з вуглецем утворюються карбіди, тому **платиновий посуд не слід нагрівати на полум'ї пальника, що коптить.**

H_2 поглинається платиноїдами у великих кількостях: 1 об'єм Pd при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ розчиняє до 900 об'ємів H_2 . При цьому стехіометричні сполуки не утворюються і саме тому платинові метали використовують як ефективні каталізатори.

З огляду на позитивні електродні потенціали жоден платиноїд у кислотах-неокисниках не розчиняється. У концентрованій нітратній кислоті розчиняється лише паладій:



Платина, родій та паладій розчиняються у царській горілці з утворенням відповідних хлоридних комплексів, наприклад:



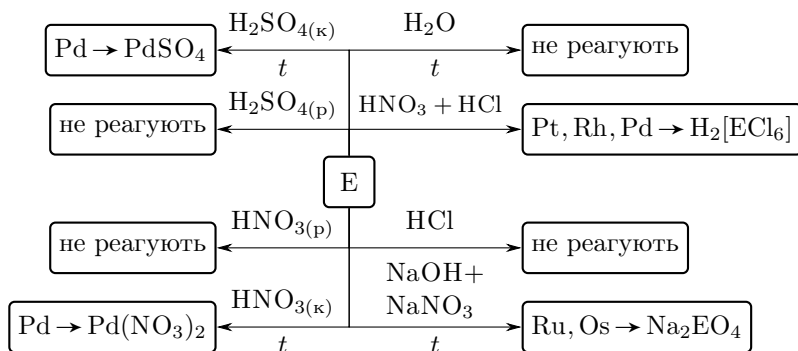
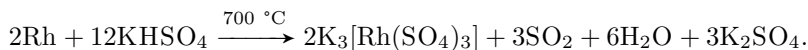
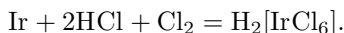


Рисунок 12.5 – Схема взаємодії платиноїдів з важливими реагентами

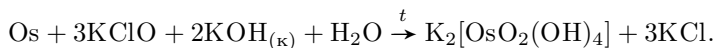
Родій не вдається розчинити у концентрований сульфатній кислоті, проте він сплавляється з гідросульфатами при високій температурі (яка є недосяжною для сульфатної кислоти):



Іридій добре розчиняється у хлоридній кислоті у присутності сильного окисника – хлору:



Стійкість до лугів у платиноїдів невелика, особливо у Ru і Os:



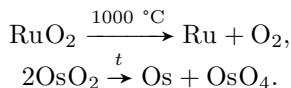
Таким чином найкращими розчинниками для платинових металів виступають:

- для Ru і Os – розплав лугу + окисник;
- для Rh і Ir – $\text{HCl}_{(\text{к})} + \text{NaClO}_3$, 125 °C;
- для Pd і Pt – $\text{HNO}_{3(\text{к})}$, царська горілка.

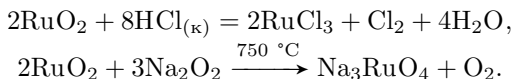
Некомплексні сполуки платиноїдів

Внаслідок явно вираженої схильності до комплексоутворення, хімія координаційно ненасичених сполук платиноїдів є не дуже змістовною.

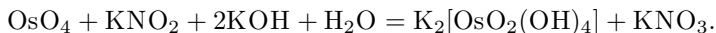
Оксиди Ru і Os одержують прямим окисненням порошків металів, при цьому осмій дає одразу вищий оксид, а рутеній окиснюється спочатку до RuO_2 , а потім – до RuO_4 . Різниця у властивостях RuO_2 і OsO_2 виявляється при нагріванні: перший розкладається, а другий – диспропорціонує:



В цілому EO_2 проявляють окисні властивості і окиснюються вони лише у жорстких умовах, особливо RuO_2 :

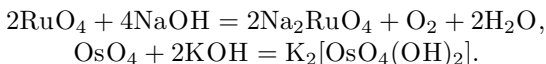


Як окисники діоксиди суттєво поступаються тетраоксидам:

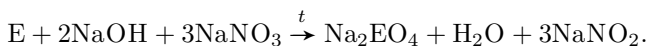


За значенням електричного опору RuO_2 наближається до металів, а за стійкістю до окиснення переважає їх. Тому він виступає цінним анодним матеріалом при виділенні O_2 і Cl_2 .

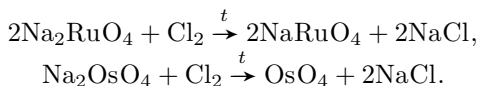
Вищі оксиди розчиняються у воді, проте хімічно з нею не взаємодіють. RuO_4 та OsO_4 взаємодіють лише з лугами і поводять себе при цьому по-різному. RuO_4 відновлюється до RuO_4^{2-} , а OsO_4 збільшує координаційне число без зміни ступеню окиснення:



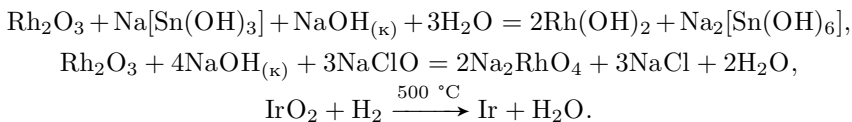
Солеподібні некомплексні сполуки взагалі невідомі для Ru (+8) і Os (+8); проте відомі солі Ru (+6) і Os (+6), яким не відповідають оксиди та гідроксиди. Рутенати (+6) та осмати (+6) одержують окисненням металів у розплавах лугів:



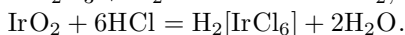
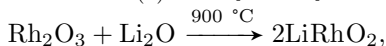
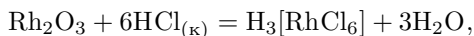
Одержані солі можна окиснити далі, при цьому рутенати (+6) переходять у рутенати (+7), а осмати (+6) у OsO_4 :



Окисненням Rh та Ir киснем при $600\text{ }^\circ\text{C}$ одержують Rh_2O_3 і IrO_2 . Окисні властивості першого з оксидів проявляються сильніше, ніж відновні, тоді як IrO_2 проявляє сильні окисні властивості:

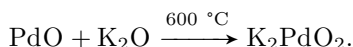
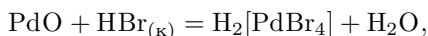


Відповідні гідроксиди є амфотерними, але перший з них має більш основний характер, а другий – кислотний. Особливо легко відбувається процес розчинення у HCl за рахунок комплексоутворення:



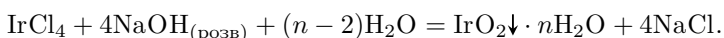
Оксиди і гідроксиди родію та іридію у ступенях окиснення вищих за +4 невідомі.

Оксид паладію (+2) одержують окисненням металу у струмені кисню. Цей оксид має переважно основний характер зі слабкими ознаками амфотерності:



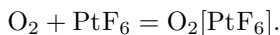
Оксиди платини (+2) і платини (+4) одержують непрямим шляхом і вже при утворенні (400 °C) вони розкладаються (420 °C) у значній мірі з виділенням металу.

При взаємодії розчинів лугів і галогенідів або нітратів платинових металів у осад випадають гідратовані оксиди, котрі практично неможливо одержати у чистому вигляді:

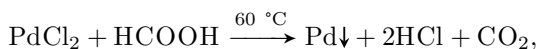


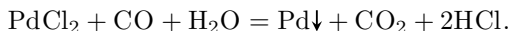
Крім того, вони легко переходять у колоїдний стан. Тому дані сполуки не мають особливого значення для хімії платиноїдів.

Відомо багато галогенідів платиноїдів, особливо фторидів і хлоридів. В усіх галогенідах, крім фторидів, реалізуються ступені окиснення до +4 включно, причому для цих сполук характерні реакції послідовного відщеплення галогену при нагріванні з пониженням ступеню окиснення металу. Серед фторидів відомі EF_3 , EF_4 , EF_5 , EF_6 (для паладію – PdF_2 , PdF_3 і PdF_4), а також RuF_8 і OsF_8 . Одним з найпотужніших відомих окисників виступає PtF_6 , здатний окиснити молекулярний кисень і важкі благородні гази:

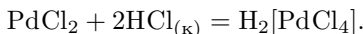


PdCl_2 має важливу особливість: легко відновлюється такими відновниками як етен чи метанова кислота, а також використовується як дуже чутливий індикатор на CO:





Хлориди платиноїдів мають практичне значення для технології цих металів через відносну легкість одержання і здатність утворювати комплекси у розчині HCl :

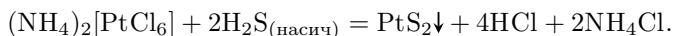


Технологічно значущі хлориди платиноїдів наведено у табл. 12.3.

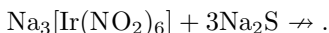
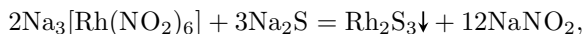
Таблиця 12.3 – Найважливіші хлориди платиноїдів

Метал	Найважливіший хлорид	Температура утворення, °C
Ru	RuCl_3	500 – 850
Os	OsCl_4	600
Rh	RhCl_3	400 – 600
Ir	IrCl_3	600
Pd	PdCl_2	300
Pt	$\text{PtCl}_2, \text{PtCl}_4$	500, 300

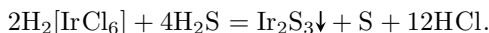
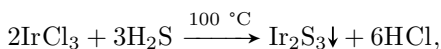
На відміну від кисню, сірка відносно легко реагує з платиноїдами з утворенням сполук ES і ES_2 . Якщо перша діада платиноїдів легко окиснюється киснем, а остання – важко, то з сіркою ситуація зворотня. Крім прямого синтезу можливе осадження сульфідів з розчинів навіть комплексних сполук через низьку розчинність усіх сульфідів:



Втім, іридій сульфід не осаджується з нітратних (III) комплексів, що використовують при його відділенні від інших платиноїдів:



З інших розчинів Ir_2S_3 можна осадити як через реакцію обміну, так і через окисно-відновну реакцію за участю $\text{Ir} (+4)$:



Сульфіді нерозчинні у кислотах-неокисниках, проте розчиняються у нітратній кислоті або у царській горілці:



Комплексні сполуки платиноїдів

Платиноїди – кращі комплексоутворювачі у Періодичній системі, тому хімія їх комплексних сполук винятково багата. Найбільш розпо-

всюдженими КЧ у комплексах платиноїдів є 4 (тетраedr, квадрат) і 6 (октаedr), причому квадратна координація характерна для паладію і (частково) платини. Вказані КЧ зустрічаються як у одноядерних комплексах типу $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, так і у поліядерних ($[\text{Ru}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_6]^{2-}$), а також кластерних сполуках. Прикладом кластеру з КЧ (Os) = 6 є дихлоротетраацетатосмій $[\text{Os}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]$ (рис. 12.6).

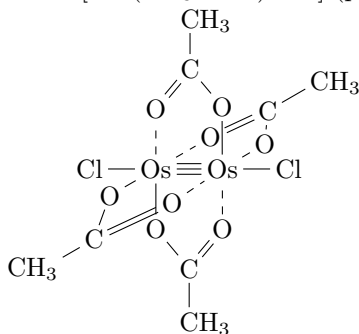


Рисунок 12.6 – Структура комплексу $[\text{Os}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]$

Комплекси складу $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ (A, B – ліганди) будуть мати цис- і транс-ізомери у випадку квадратної координації, що вносить особливості у координаційну хімію сполук Pd і Pt (рис. 12.7).

Октаедричні комплекси $[\text{MA}_2\text{B}_4]$ також існують у вигляді цис- і транс-ізомерів, властивості яких можуть суттєво відрізнятися. Так, наприклад, транс- $[\text{RuCl}_4\text{L}_2]^-$ (де L = імідазол) має протипухлинну дію, на відміну від цис-ізомеру.

Найбільше значення для технології платиноїдів мають їх галогенідні комплекси через ефективність електролітичного виділення металів з хлоридних, сульфатних і змішаних електролітів.

Певне значення для хімії рутенію, а також інших платинових металів, мають амоніачні комплекси. Історично першою синтезованою сполукою, у котрій лігандами виступали молекули азоту, була $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$, яка утворюється вже за стандартних умов. Дослідження подібних сполук можуть відкрити шлях до вирішення проблеми «зв'язаного нітрогену».

Використання платиноїдів

Платиноїди використовують як каталізатори, а також для виготовлення відповідальних деталей апаратів, що працюють у агресивних (але не лужних!) середовищах. Світове річне виробництво платиноїдів

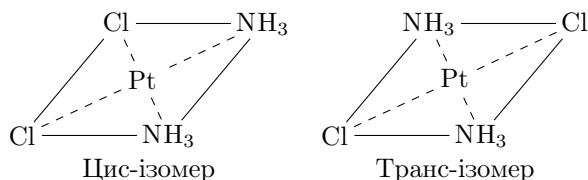


Рисунок 12.7 – Цис- і транс- ізомерія квадратних комплексів

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$
 сягає 400 тон, з яких близько 96% припадає на паладій і платину. У США споживається приблизно 80 т/рік платинових металів, розподіл яких за галузями використання наведено у табл. 12.4.

Таблиця 12.4 – Галузі споживання платиноїдів у США (%)

Промисловість	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Автомобільна	–	–	–	–	21	38
Хімічна	75	83	33	33	15	14
Нафтопереробна	–	–	<1	44	2	14
Виробництво скла	–	–	30	<1	2	6
Електротехнічна	12	–	17	11	44	9
Медична	1	16	<1	1	13	3
Ювелірна	3	1	14	4	3	3
Інші разом	9	–	5	6	–	13

Паладій часто використовують замість платини через меншу вартість; його ефективність як каталізатора навіть вище за Pt у ряді синтезів. Каталітичними нейтралізаторами на основі платиноїдів, головним чином Pt та Pd, для знешкодження газоподібних викидів двигунів внутрішнього згоряння облаштовані майже всі автотранспортні засоби сьогодення. Паладієві втулки працюють як водневі клапани і дозволяють відокремити H_2 від будь-якого газу.

13. d^9 -елементи

13.1. Загальні положення

Сполуки d^9 -елементів помітно відрізняються між собою, мабуть більше, ніж елементи будь-якої іншої групи Періодичної системи. Електронні конфігурації атомів елементів мають вигляд $(n-1)d^{10}ns^1$ за рахунок провалу s -електрона на d -підрівень. Тим не менш високою стійкістю характеризується лише заповнений $4d$ -підрівень (вже у Pd!), тому лише для Ag характерний нижчий ступінь окиснення +1. Стійкими ступенями окиснення для купруму є +1 і +2, аргентуму +1 та ауруму +3.

13.2. Прості речовини

У вигляді простих речовин елементи є металами, причому мідь і золото мають характерне забарвлення, а срібло – ні.

На відміну від лужних металів, у атомів Cu, Ag і Au велику роль відіграє ефект проникнення зовнішнього електрона під екран d -підрівня. Тому, по-перше, всі d^9 -метали є благородними і, по-друге, благородство металів збільшується від міді до золота (табл. 13.1). Температури плавлення металів не дуже високі внаслідок відсутності внеску ковалентного зв'язку, адже на d -підрівні немає непарних електронів. Дані метали виступають найкращими провідниками тепла та електричного струму.

Таблиця 13.1 – Деякі характеристики d^9 -елементів

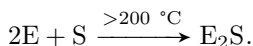
	Cu	Ag	Au
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1083	962	1064
$E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}), \text{В}$	+0,34	+0,80	+1,50

З киснем реагує лише мідь, причому при помірному нагріванні утворюється CuO, котрий при більш сильному нагріванні розкладається з утворення Cu₂O:



Схеми взаємодії Cu, Ag і Au з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 13.1 і рис. 13.2.

З сіркою безпосередньо реагують мідь і срібло, які характеризуються високою спорідненістю саме до сульфуру, а не до кисню:



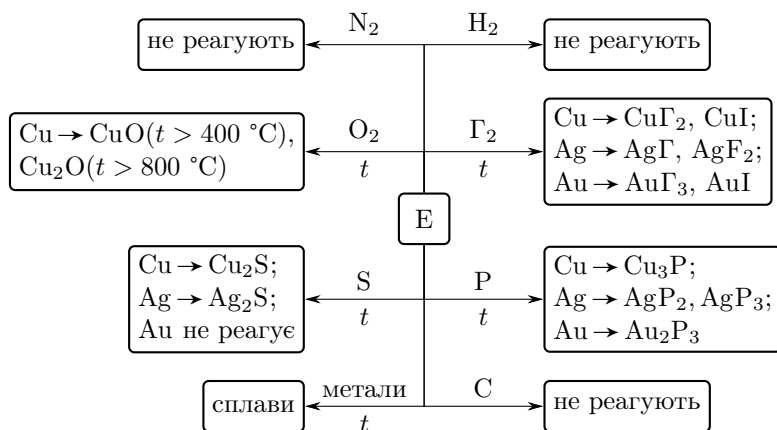


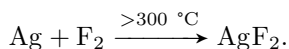
Рисунок 13.1 – Схема взаємодії d^9 -елементів з простими речовинами

Ag_2S утворюється навіть тоді, коли у повітрі присутні лише сліди гідроген сульфідів.

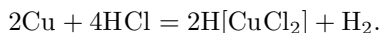
Характерною реакцією є взаємодія з хлором: при нагріванні до $300\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються різні продукти:



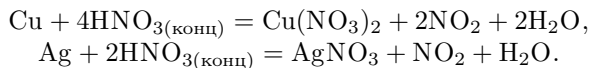
Фтор у цих умовах пасивує мідь, а срібло перетворює на AgF_2 :



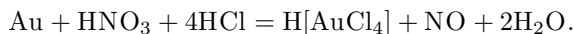
З кислотами-неокисниками метали не реагують через свої позитивні електродні потенціали. Проте у концентрований HCl мідь може розчинятися завдяки комплексоутворенню:



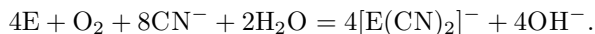
У концентрований HNO_3 розчиняються Cu і Ag але золото – ні:



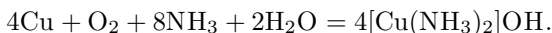
Au окиснюється лише «царською горілкою» за рахунок утворення хлоридного комплексу:



Розчинення металів за рахунок комплексоутворення відбувається і у розчинах ціанідів у присутності кисню повітря:



Мідь може розчинятися на повітрі у водних розчинах амоніаку, а також солей амонію:



З лугами реакція не йде навіть у присутності окисника, тому металічне срібло використовують як матеріал для тиглів, у яких плавлять луги.

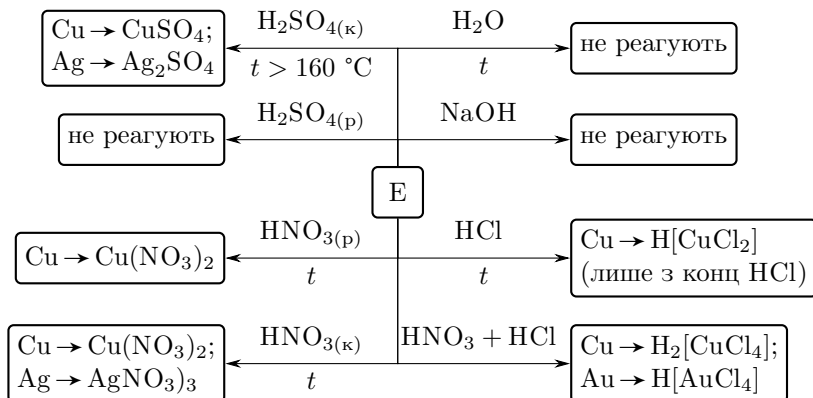
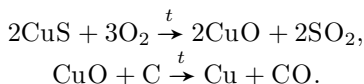
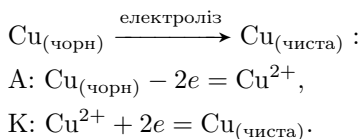


Рисунок 13.2 – Схема взаємодії d^9 -елементів з важливими реагентами

Одержання міді ґрунтується на обпалі сульфідних руд з наступним відновленням оксиду до металу:

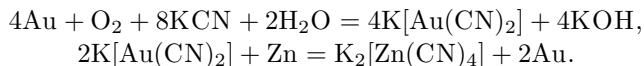


Одержану «чорнову» мідь рафінують електролітично:



На відміну від Cu і Ag, золото зустрічається у самородному стані. Відділення від пустої породи може відбуватися по-різному. Промивка золотоносного піску базується на високій густині золота (19,3 г/см³), тоді як амальгамний спосіб – на можливості утворення рідкої амальгами золота, котра легко відділяється від пустої породи і далі розкладається на елементи. Проте найефективнішим зарекомендував себе

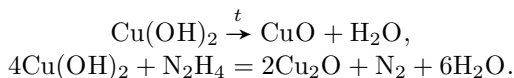
ціанідний спосіб, у якому металічне золото переводиться спочатку у стійкий ціанідний комплекс, а потім відновлюється з нього металічним цинком:



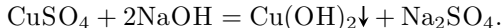
13.3. Сполуки купруму

Для купруму відомі два важливих ступені окиснення: +1 і +2, причому останній є більш характерним для цього елемента. Відповідно до електронної будови сполуки Cu (+1) безбарвні, а Cu (+2) – забарвлені.

Оксиди купруму краще за все одержувати непрямим шляхом. Для CuO використовують термічне розкладання сполук Cu (+2), а для Cu₂O – їх відновлення:

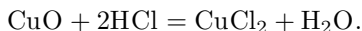


Обидва оксиди у воді не розчиняються, а з гідроксидів вдається одержати лише Cu(OH)₂ непрямим шляхом:

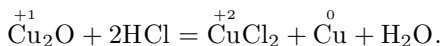


Гідроксид купруму (+1) розкладається на оксид і воду вже у момент одержання.

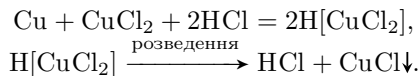
CuO і Cu₂O проявляють переважно основні властивості:



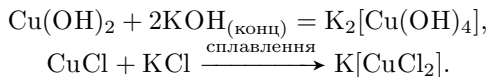
Сполуки Cu (+1) одержати таким шляхом не вдається:



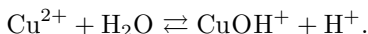
Тому необхідно використовувати інший підхід:



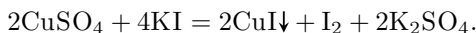
Незначно виражена кислотна функція сполук купруму проявляється у комплексах. Проте якщо для Cu (+2) відомі гідросококомплекси, то для Cu (+1) – лише хлоридні кислотні комплекси:



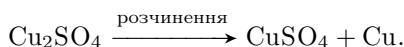
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – слабка основа, тому солі Cu (+2) у водних розчинах гідролізовані за катіоном:



Серед некомплексних сполук Cu (+1) стійкий лише йодид, котрий можна одержати за окисно-відновною реакцією:



Інші стійкі у водному середовищі сполуки Cu (+1) є комплексами. Спроба розчинити у воді Cu_2SO_4 призводить до диспропорціонування:

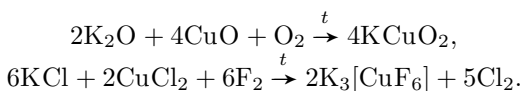


Серед сполук Cu (+2) також переважають комплекси. Чистий CuSO_4 (безбарвний) при зберіганні на повітрі перетворюється на голубий кристалогідрат складу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. CuCl_2 взагалі є полімером за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків $\text{Cu} - \text{Cl}$.

Сполуки купруму (+2) проявляють окисні властивості, що використовують, зокрема, у органічній хімії. Якісною реакцією на альдегіди може бути відновлення ними щойно одержаного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до Cu_2O :

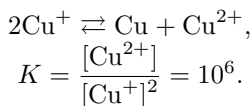


Для купруму також відомий вищий ступінь окиснення +3. Відповідні похідні одержують окисненням Cu (+2) у присутності комплексотворювача в розчині або у кристалічному стані:



Сполуки Cu (+3) виступають сильними окисниками: у розчинах вони, наприклад, окиснюють воду.

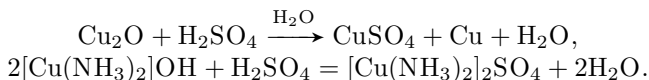
Для сполук Cu (+1) найбільш характерні реакції диспропорціонування, що витікає з константи рівноваги реакції



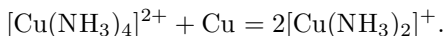
Тому у водному середовищі стійкі лише нерозчинні прості солі (CuCl , CuCN , CuI) і деякі комплекси.

У обох ступенях окиснення купрум утворює як катіонні, так і аніонні комплекси. Комплексоутворення стабілізує нестійкий ступінь

окиснення +1. Так, Cu_2SO_4 у водному розчині одразу диспропорціонує, а $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ є стійким:



Через стійкість іону $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ відбувається реакція конпропорціонування, зворотня до розглянутої реакції диспропорціонування:



Аніонними комплексами Cu (+1) є, наприклад, хлоридні та тіосульфатні. Перший комплекс легко розкладається при розведенні розчину, а другий набагато стійкіший. Тому осад CuI розчиняється при додаванні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

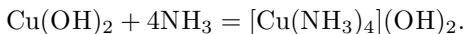


Для Cu (+2) характерні, у першу чергу, аквакомплекси. Водні розчини солей Cu (+2) мають блакитне забарвлення завдяки іону $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Якщо забарвлення кристалогідрату відрізняється від блакитного, то у координаційній сфері Cu^{2+} поряд з молекулами води присутні інші частинки. У зеленому кристалогідраті $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ атоми купруму оточені двома молекулами води і чотирма атомами хлору. Відомі хлоридні комплекси типу $\text{K}[\text{CuCl}_3]$ і $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, а також стійкий ціанідний комплекс $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, які одержують за схемою



Найбільше практичне значення має сіль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – **мідний купорос**. У цій сполуці атом купруму координує 4 молекули H_2O і два сульфат-іони. П'ята молекула води не входить до внутрішньої сфери комплексу, а утворює водневі зв'язки з лігандами комплексу.

Важливими для купруму є нітрогенвмісні комплекси, зокрема амоніакатні. Амоніакати інтенсивного синього кольору утворюються при додаванні амоніаку у водний розчин солі купруму (+2) або до осаду гідроксиду:



Комплексна основа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ є більш сильною (до того ще й розчинною), порівняно з $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Гідроксокомплекс Cu (+2) існує лише у сильно лужних розчинах і при розведенні легко руйнується:



13.4. Сполуки аргентуму

У Ag стійкий єдиний ступінь окиснення +1. Відповідний оксид одержують дією лугу на розчинну сіль аргентуму:

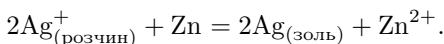


Одержати основу AgOH не вдається з огляду на нестійкість цієї сполуки, яка розкладається у момент виділення на оксид і воду. Тим не менш це – сильна основа, тому солі Ag (+1) не гідролізуються у розчині. Ag₂O має основний характер, тому його розчинення у кислотах має відбуватися легко. Однак цей процес ускладнюється низькою розчинністю солей аргентуму (+1); добре розчиняються лише AgNO₃, AgF, AgAc і AgClO₄. Остання сіль добре розчиняється як у воді, так і у органічних розчинниках, зокрема у бензені.

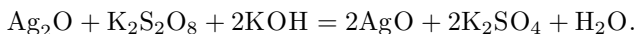
Окисна активність Ag (+1) доволі велика. У органічній хімії це використовують для ідентифікації альдегідів (реакція срібного дзеркала):



Зі своїх нерозчинних сполук аргентум (+1) відновлюється, наприклад, цинком. При цьому утворюється високодисперсний порошок Ag, який називають «молекулярним» сріблом:

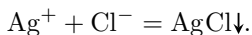


Сполуки Ag (+1) та срібло можуть окиснюватися сильними окисниками до Ag (+2). Молекулярне срібло окиснюється F₂ до AgF₂, а AgO одержують, наприклад, за реакцією:

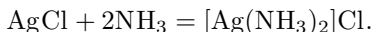


З некомплексних сполук аргентуму за важливістю можна виділити наступні. Ag₂S утворюється при іонному обміні у водних розчинах, а також (повільно) при дії сульфурвмісних сполук (H₂S) на металічне срібло. Це дуже малорозчинна сполука ($K_S = 10^{-50}$), що використовується при утилізації аргентуму. Основною сіллю аргентуму є нітрат, котрий одержують розчиненням металу у концентрованій кислоті.

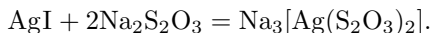
Галогеніди аргентуму, крім фториду, погано розчиняються у воді. Нерозчинність AgCl у воді дозволяє осадити іон Ag⁺ за допомогою Cl⁻ (якісна реакція!):



Серед комплексів аргентуму зазначимо лише найбільш практично значущі. Нерозчинні у воді AgCl і Ag_2O переводяться у розчин за допомогою дії надлишку амоніаку:

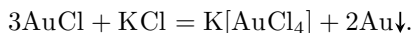


Проте AgI не розчиняється у амоніаку через низьке значення свого добутку розчинності ($8,5 \cdot 10^{-17}$). Однак усі галогеніди розчиняються за рахунок утворення стійкого тіосульфатного комплексу:



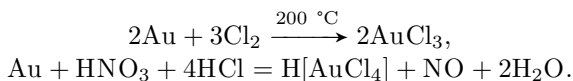
13.5. Сполуки ауруму

Аурум у сполуках проявляє два ступені окиснення: +1 і +3, причому останній більш характерний. Сполуки Au (+1) нечисленні та схильні до диспропорціонування:



Відповідний оксид і гідроксид Au (+1) не існують, оскільки прямий синтез неможливий, а обмінні реакції закінчуються диспропорціонуванням. Найбільш відомими солями Au (+1) є AuI і AuCN , котрі одержують аналогічно похідним Cu (+1). Комплексоутворення зазвичай стабілізує цей нехарактерний ступінь окиснення ауруму. Велике практичне значення має ціанідний комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, який використовують при видобуванні золота з породи.

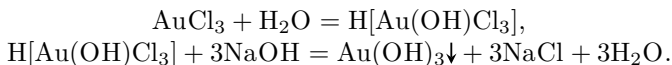
Найважливішими сполуками ауруму (+3) є AuCl_3 і $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Одержання цих сполук ґрунтується на реакціях:



Крім «царської горілки» золото можна розчинити у концентрованій H_2SeO_4 :

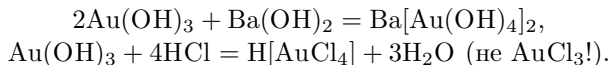


При розчиненні у воді прості солі Au (+3) типу $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$, AuCl_3 сильно гідролізуються, а додавання луку остаточно зміщує рівновагу в бік утворення $\text{Au}(\text{OH})_3$:

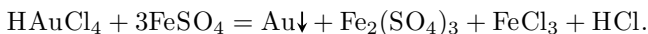


Лише при обережному нагріванні до $140\text{ }^\circ\text{C}$ з гідроксиду утворюється оксид ауруму (+3), котрий розкладається на елементи вже

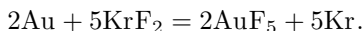
при 160 °С. Ці сполуки амфотерні, але переважає кислотна функція. Останній факт пов'язаний зі схильністю Au (+3) утворювати аніонні комплекси, наприклад $[\text{AuCl}_4]^-$ і $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$:



Сполуки ауруму (+3) є більш сильними окисниками, ніж Ag^+ :



Ще більш сильним окисником виступає одержаний нещодавно AuF_5 , про що можна судити з самої реакції його синтезу:



13.6. Використання сполук елементів

Метали цієї групи знаходять використання у електротехніці (кращі провідники струму), а також як декоративні гальванічні покриття.

Купрум.

- Мідь використовують як конструкційний матеріал у чистому вигляді, або у складі сплавів (латунь, бронза).
- Металічна мідь – матеріал різноманітних теплообмінників.
- Сполуки купруму у сільському господарстві допомагають у боротьбі зі шкідниками.

Аргентум.

- Окисну активність Ag^+ використовують для знезараження питної води.
- Похідні Ag (+2) – сильні окисники, використовуються у лужних срібно-цинкових гальванічних елементах і акумуляторах.
- Галогеніди аргентуму використовують у фотографії, а також у аналітичних цілях.

Аурум.

- Основна частина ауруму у вигляді золота накопичена у банківських сховищах.
- Висока електрична провідність та хімічна стійкість золота зумовлюють його використання у ЕОМ та системах зв'язку (контакти електричних мереж).
- У вигляді фольги золото наносять на різноманітні поверхні (металічні та неметалічні) з декоративною або захисною метою.

14. d^{10} -елементи

14.1. Загальні положення

Електронні конфігурації цинку, кадмію та ртуті мають вигляд $(n-1)d^{10}ns^2$. Стійкість заповненого d -підрівня призводить до того, що валентними у цих елементів виступають лише зовнішні s -електрони. Тому у сполуках Zn і Cd проявляють єдиний ступінь окиснення +2, а ртуть додатково дає сполуки Hg (+1). Проте всі сполуки Hg (+1) містять атоми металу безпосередньо зв'язані між собою (у вигляді групи $[\text{Hg} - \text{Hg}]^{2+}$), отже валентність ртуті дорівнює 2. Здатність утворювати сполуки Hg (+1) пояснюється ефектом проникнення зовнішніх електронів під подвійний екран d і f -електронів. Властивості елементів групи цинку дуже нагадують властивості s^2 -елементів, хоча за здатністю утворювати комплексні сполуки d^{10} -елементи суттєво переважають лужноземельні метали.

14.2. Прості речовини

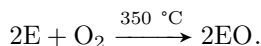
Прості сполуки елементи представляють собою сріблясто-білі легкоплавкі метали (ртуть – найбільш легкоплавкий серед металів). Остання особливість пояснюється відсутністю взаємодії між внутрішніми d -електронами (немає ковалентної складової зв'язку). Як і в інших групах d -елементів хімічне благородство посилюється зі збільшенням порядкового номеру елемента (табл. 14.1).

Таблиця 14.1 – Деякі властивості d^{10} -елементів

	Zn	Cd	Hg
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	420	321	–39
$E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}), \text{В}$	–0,76	–0,40	+0,85

Схеми взаємодії d^{10} -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 14.1 і рис. 14.2.

Метали у компактному стані стійкі по відношенню до кисню, адже вони швидко вкриваються захисною оксидною плівкою. Проте у вигляді порошку (цинк та кадмій) або при сильному нагріванні метали споряють у кисні з утворенням відповідних оксидів:



Оксид ртуті утворюється лише при нагріванні суміші простих речовин до температури кипіння ртуті; при підвищенні температури HgO розкладається на елементи. Це вказує на невисоку

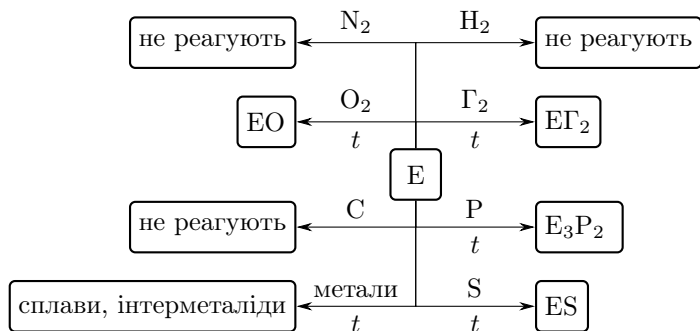
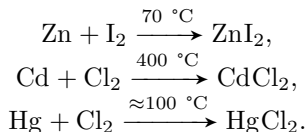
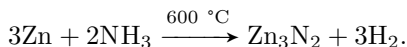


Рисунок 14.1 – Схема взаємодії d^{10} -елементів з простими речовинами

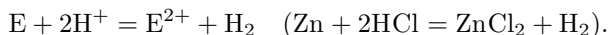
спорідненість меркурію до кисню. У той же час спорідненість Hg до сульфуру набагато вища і HgS утворюється вже при кімнатній температурі. Галогени також окиснюють метали за не дуже високих температур через те, що продукти реакції практично не ізолюють поверхню метала:



По відношенню до N_2 цинк інертний навіть при високих температурах, проте Zn_3N_2 утворюється при нагріванні Zn з NH_3 :



Цинк і кадмій розчиняються у кислотах-неокисниках, а Hg – ні:

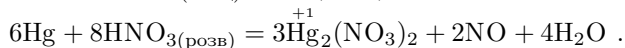
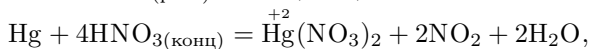
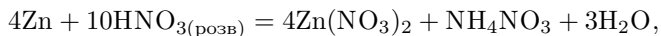


Винятком є HI, у якій Hg розчиняється доволі легко:

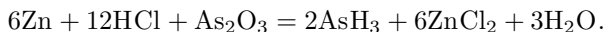


Дуже чистий Zn повільно розчиняється у кислотах-неокисниках, тому як каталізатор додають солі Cu^{2+} .

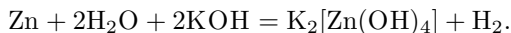
У кислотах-окисниках усі метали розчиняються, але продукти утворюються різні. Цинк здатний глибоко відновлювати ці кислоти (сульфатну кислоту – до H_2S , нітратну – до NH_4^+), тоді як від концентрації нітратної кислоти залежить не лише ступінь окиснення нітрогену, а й меркурію у продуктах:



Дуже активно реакції з кислотами відбуваються у подрібненого цинку («цинковий пил»). У таких реакціях водень, що виділяється (див. стор. 105), може відновлювати присутні у розчині сторонні сполуки:



У розчинах лугів розчиняється лише цинк:



Ртуть розчиняє багато металів; одержані розчини називають **амальгами** (HgAu_3 , KHg_2). Нагрівання амальгам супроводжується їх розкладанням на компоненти: при цьому ртуть випаровується, а другий компонент амальгами утворює тонкий шар на розігрітій поверхні. Через те, що ферум не утворює амальгаму, зберігати ртуть можна у залізному посуді.

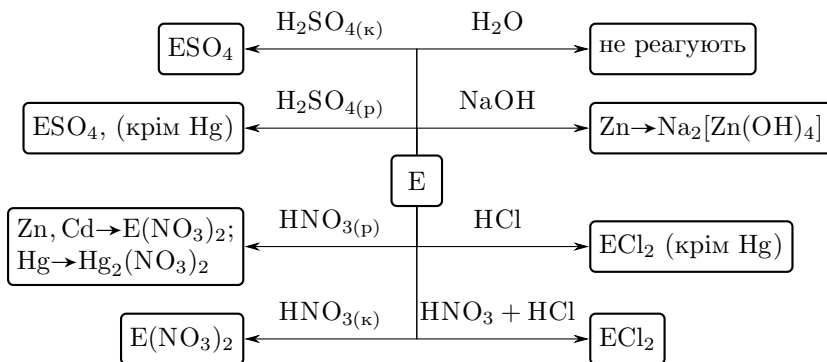
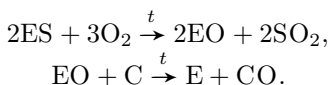


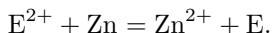
Рисунок 14.2 – Схема взаємодії d^{10} -елементів з важливими реагентами

У природі зустрічаються, в основному, сульфідні та поліметалічні руди d^{10} -елементів. Багаті сульфідні руди переробляють за наступною схемою. Обпалом їх переводять у оксиди, з яких потім можна відновити метал коксом за схемою:



Подальше відділення металу, а також розкладання HgO, реалізується простим нагріванням суміші.

Бідні руди переробляють гідрометалургійним методом: оксид металу розчиняють у кислоті, а потім проводять електрохімічне відновлення металу. Домішки кадмію та купрум у таких розчинів видаляють додаванням цинкового пилю:

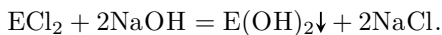


З суміші одержаних Cd і Cu у H₂SO₄ розчиняється лише Cd і його виділяють з розчину електролітичним шляхом.

Іноді ртуть утворює і самородні вкраплення у руду, відділення від якої не викликає труднощів.

14.3. Сполуки E (+2)

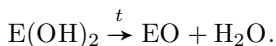
Гідроксиди цинку і кадмію одержують обмінною реакцією за стандартною схемою, наприклад:



Аналогічна реакція з солями ртуті призводить до утворення оксиду через нестійкість гідроксиду:

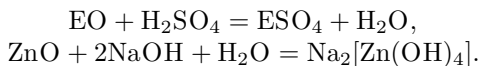


Оксиди ж цинку і кадмію одержують помірним прожарюванням їх гідроксидів:



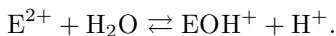
HgO існує у вигляді двох модифікацій – червоної та жовтої – котрі відрізняються лише розмірами частинок. Жовтий HgO утворюється при дії водного розчину лугу на розчини солей Hg²⁺, а червоний HgO – при дії на Hg озону або O₂.

Зі збільшенням атомної маси відбувається посилення основних властивостей характеристичних сполук EO і E(OH)₂. Оксид і гідроксид цинку мають типово амфотерний характер: вони розчиняються як у кислотах, так і у лугах. Оксиди та гідроксиди кадмію та ртуті у лугах не розчиняються, а реагують лише з кислотами:



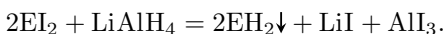
Гідроксокадмати типу K₄[Cd(OH)₆] можна одержати лише тривалим кип'ятінням Cd(OH)₂ у концентрованих лугах, а гідроксомеркурати взагалі не виділені.

Гідроксиди елементів є слабкими електролітами, тому у водних розчинах їх солі сильно гідролізовані по катіону:

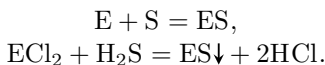


Проте серед солей ртуті відомо багато слабких електролітів, гідроліз яких майже не проявляється ($HgCl_2$). А сполука $Hg(CN)_2$ – взагалі неелектроліт! Завдяки ковалентному характеру зв'язку у подібних сполуках ртуті вони є леткими, що використовують для їх глибокого очищення.

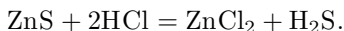
Малостійкі тверді гідриди елементів одержують лише непрямим шляхом, причому найбільш стійкий ZnH_2 розкладається при $90^\circ C$:



Сульфіді ES одержують «сухим» шляхом або у розчині дією H_2S на розчини солей:



При цьому забарвлення у ZnS завжди біле, у CdS – від світло-жовтого до помаранчевого, а у HgS воно чорне при синтезі у розчині і червоне – при високотемпературному синтезі. Сульфіді металів по-різному поведуть себе по відношенню до кислот. Так, ZnS легко розчиняється у кислотах-неокисниках:



CdS розчиняється за тією ж схемою, але у концентрованих кислотах. На HgS діють лише сильні окисники, наприклад царська горілка:

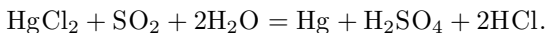


Цікаво відбувається при нагріванні реакція розкладання білого роданіду ртуті:

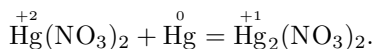


Чорний HgS і жовтий C_3N_4 виділяються у вигляді рихлої маси дивної форми, тому дослід одержав назву «фараонові змії».

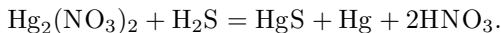
Окисно-відновні реакції характерні лише для сполук $Hg (+2)$. При цьому вони можуть виступати лише окисниками:



Для сполук $Hg (+2)$, як і для $Cu (+2)$, спостерігаються реакції конпропорціонування:



Сполуки Hg (+1) навпаки диспропорціонують за умови відсутності надлишку металічної ртуті:

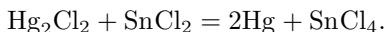


14.4. Сполуки Hg (+1)

На відміну від інших d^{10} -елементів, ртуть утворює похідні іону Hg_2^{2+} , котрі відносять до сполук Hg (+1). Усі сполуки цього ряду диспропорціонують з часом:



Перехід Hg (+1) $\rightarrow$ Hg (0) полегшується у присутності відновників, що використовують у аналітичній хімії:



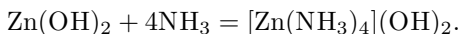
Серед солей Hg (+1) розчинним є лише відносно стійкий меркурій (+1) нітрат, котрий використовують як вихідну речовину для синтезу інших сполук Hg (+1).

Важливою сполукою Hg (+1) є Hg_2Cl_2 – каломель – компонент так званого каломельного електроду (електроду порівняння у потенціометричних вимірюваннях). Сполука HgCl_2 має схожий склад, але абсолютно інші властивості через свою належність до сполук Hg (+2). Власна назва HgCl_2 – сүлемá.

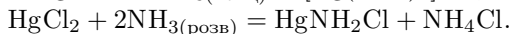
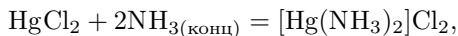
14.5. Комплексні сполуки

У комплексних сполуках елементи проявляють різні координаційні числа: Zn (+2) – 4 (6), Cd (+2) – 6, Hg (+2) – 2, 4, 6.

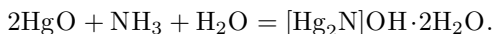
Водні розчини солей містять безбарвні аквакомплекси складу $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, тому з розчинів виділяються кристалогідрати різного складу. Амоніачні комплекси характерні для цинку і кадмію, але не для ртуті. При цьому для кадмію відомий комплекс $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, а для цинку такий комплекс існує лише у неводному середовищі. У розчині відомий лише $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, отже $\text{Zn}(\text{OH})_2$ легко розчиняється у присутності NH_3 та солей амонію:



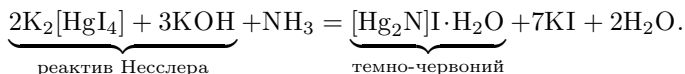
Для Hg (+2) амоніачні комплекси відомі, проте не є стійкими:



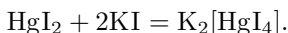
Розведені розчини NH_3 утворюють з HgO основи Міллона:



Іон $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ одержаний заміною атомів Н на атоми Hg у іоні амонію NH_4^+ . Наведена реакція є дуже чутливою і її використовують у аналітичній хімії при визначенні присутності слідів іону амонію за допомогою реактиву Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$):



Серед аніонних комплексів відомі гідросокомплекси цинку (+2). Більш стійкими є ціанідні комплекси складу $[\text{E}(\text{CN})_4]^{2-}$. Для меркурію (+2) характерне утворення стійких комплексів з важкими галогенами, особливо з йодом:



14.6. Використання сполук елементів

Цинк.

- Велику частину цинку використовують для захисту заліза від корозії (40% видобутку).

- Деякі кольорові сплави містять цинк – латунь, бронза.
- Цинк є матеріалом аноду у гальванічних елементах.
- ZnS – один з найкращих неорганічних люмінофорів.
- Присутність ZnCl_2 у розчині сприяє розчиненню клітковини, тому цю сполуку використовують у виробництві паперу.

- ZnSO_4 використовують для боротьби зі шкідниками у сільському господарстві ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – цинковий купорос, найважливіша сполука цинку).

- ZnO – пігмент білої фарби, відомої як цинкові білила.

Кадмій.

- Основне використання кадмію – анод у Cd/Ni акумуляторі.
- Cd є кращим за цинк протектором для захисту Fe від корозії, проте знаходить лише обмежене використання через свою отруйність.

Меркурій.

- У хімічній промисловості металічна ртуть – катод у виробництві лугу, а також реагент для виділення золота з породи.

- Також ртуть використовують у деяких типах барометрів та термометрів.

- Пара ртуті є робочим тілом у газорозрядних лампах.
- У медицині сполуки меркурію використовують для лікування захворювань шкіри.

15. d^1 -елементи

15.1. Загальні положення

Електронні конфігурації елементів цієї групи мають загальний вигляд $(n-1)d^1ns^2$. Наявність лише одного електрона на d -підрівні не виявляється стійкою конфігурацією, тому, на відміну від інших d -елементів, скандій, ітрій, лантан і актиній проявляють єдиний ступінь окиснення $+3$. У цьому ступені окиснення скандій та інші елементи групи є повними електронними аналогами алюмінію, але не інших елементів його групи (Ga, In і Tl). Особливо схожі властивості скандію й алюмінію. Інша важлива особливість d^1 -елементів – схожість у хімічній поведінці з s^2 -елементами, зокрема із лужно-земельними металами.

Скандій є першим елементом Періодичної системи, у якого починається заповнення d -підрівня ($3d^14s^2$). Відомо, що властивості подібних елементів, у яких підрівень певного типу заповнюється вперше, мають унікальні хімічні властивості. Наприклад, водород, у якого вперше заповнюється s -підрівень, утворює унікальний тип зв'язку – водневий, а для бору (вперше заповнюється p -підрівень) відома велика кількість електронодефіцитних сполук – боранів. Скандій відрізняється від названих елементів тим, що в нього починає заповнюватися не зовнішній, а внутрішній електронний підрівень. Тому у хімії скандію немає таких чітких особливостей, як у H або B.

Ітрій, лантан і актиній належать до родини рідкісно-земельних елементів (РЗЕ), але за електронною будовою ($4d^15s^2$, $5d^16s^2$ і $6d^17s^2$ відповідно) вони нагадують скандій. Схожість між представниками даної групи й алюмінієм полягає у наявності єдиного ступеню окиснення $+3$, а відмінність – у значно більшій схильності до утворення комплексів. Електронегативність елементів достатня для появи певної частки ковалентної складової у хімічному зв'язку як простих, так і комплексних сполук.

15.2. Прості речовини

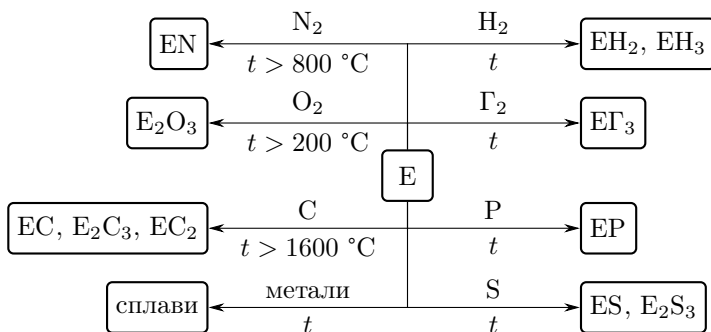
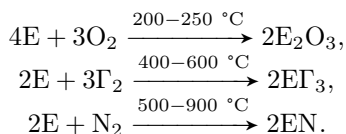
Прості сполуки скандію, ітрію, лантану і актинію є сріблястими металами, з яких La швидко тмяніє на повітрі та вкривається плівкою оксиду (гідроксиду). Властивості металів, особливо фізичні, суттєво залежать від чистоти зразка і попередньої обробки. Метали мають не дуже високі температури плавлення і доволі низькі електродні потенціали (табл. 15.1).

Таблиця 15.1 – Деякі характеристики металів

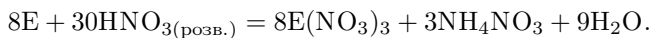
	Sc	Y	La	Ac
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1540	1502	920	1047
$E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}), \text{В}$	-2,1	-2,4	-2,5	-2,1

Схеми взаємодії d^1 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 15.1 і рис. 15.2.

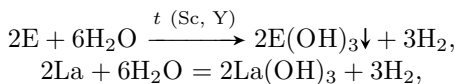
При нагріванні метали доволі активні, поведуть себе як Са:

Рисунок 15.1 – Схема взаємодії d^1 -елементів з простими речовинами

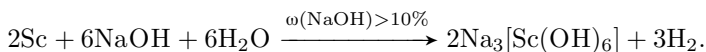
Реакція з кислотами-неокисниками відбувається легко, якщо не утворюються нерозчинні продукти (наприклад, фосфати). Кислоти-окисники зазнають глибокого відновлення:



Воду повільно розкладає лише лантан (скандій та ітрій – гарячу)



а з лугами реагує при нагріванні лише скандій:



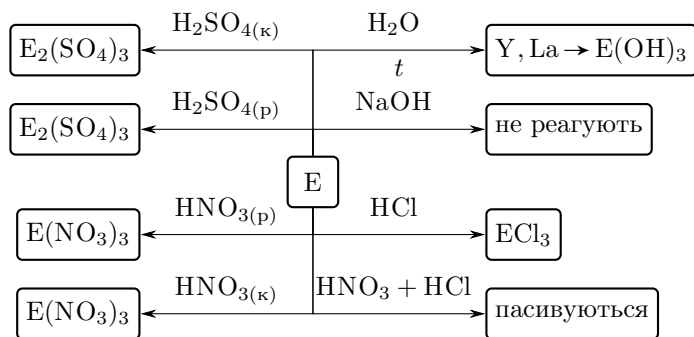
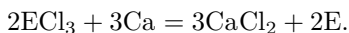


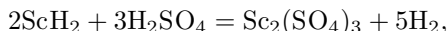
Рисунок 15.2 – Схема взаємодії d^1 -елементів з важливими реагентами

У природі метали є розсіяними, проте у вигляді постійної домішки (до 3%) супроводжують фосфорити й апатити. Шляхом проміжних операцій проводять концентрування та перетворення у оксид чи хлорид. Далі відбувається електроліз розплавленого хлориду або металотермічне відновлення магнієм/кальцієм:



15.3. Сполуки d^1 -елементів

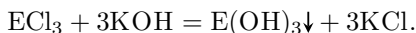
Характерним ступенем окиснення d^1 -елементів є +3, тому синтез з елементів дає E_2O_3 , E_2S_3 , EN і т.п. Проте, подібно s^2 -елементам, нагрівання з воднем призводить до утворення EH_2 (недостача водню) і EH_3 (надлишок). Остання сполука є сполукою включення атомів гідрогену у структуру EH_2 . Властивості гідридів відповідають властивостям гідридів лужно-земельних металів і відрізняються від властивостей сполук інших d -елементів з воднем: вони легко окиснюються киснем, реагують з водою і т.ін. Винятком є гідриди скандію, адже вони не окиснюються киснем і водою, хоча розкладаються кислотами:



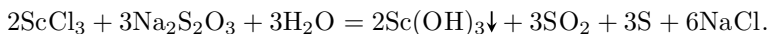
Гідроксиди елементів можна одержати реакцією обміну з лугом або амоніаком внаслідок їх слабкості та низької розчинності, хоча лантан утворює доволі сильну основу.

Гідроксиди скандію існують у аморфній та кристалічній формах; за складом і будовою вони аналогічні гідроксидам Al , Fe (+3) і Ga . За звичайних умов осадження аморфного $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ починається в

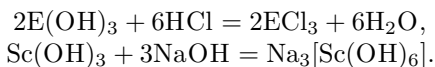
області рН 4,8 – 4,9, а закінчується при 8,5:



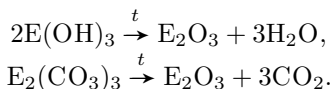
Осади гідроксидів усіх d^1 -елементів схильні до гелеутворення і забруднені домішками основних солей. Тому найбільш чисті осади одержують з розведених розчинів. Характерною є наступна реакція, на якій базується гравіметричне визначення скандію:



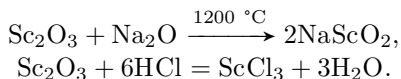
На повітрі при 20 °С спостерігається його поступове зневоднення (повне – при 450 – 500 °С). У кислотах, особливо при підвищенні температури, $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розчиняється добре. Розчинність у водних розчинах лугів і амоніаку незначна, тому гідроксокомплекси скандію існують лише у достатньо концентрованих лужних розчинах і розкладаються при розведенні:



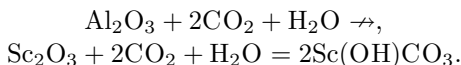
Оксиди E_2O_3 одержують прожарюванням гідроксиду, карбонату, сульфату, нітрату або оксалату металу:



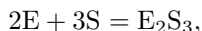
Оксид скандію – білий важкоплавкий порошок ($t_{\text{пл.}} = 2470$ °С), нерозчинний у воді, погано розчинний у розведених кислотах, проте легко розчиняється у концентрованих. Виявляє амфотерні властивості – реагує з лугами і оксидами металів різних груп Періодичної системи:

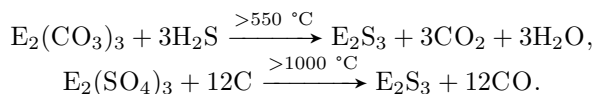


На відміну від Al_2O_3 , оксиди скандію, ітрію та лантану поглинають CO_2 з вологого повітря:

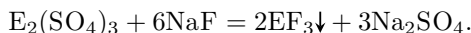


З сульфуром елементи утворюють багато сполук як стехіометричного, так і нестехіометричного складу. Їх синтез проводять через безпосередню взаємодію простих речовин або через обробку деяких солей газоподібним H_2S чи відновленням сульфатів:

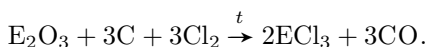




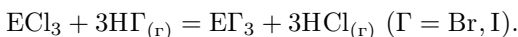
Скандій фторид та інші фториди погано розчиняються у воді ($1,225 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл при 20 °С), тоді як інші галогеніди добре розчиняються не лише у воді, а й у спиртах, ацетоні та деяких інших розчинниках. Нерозчинні фториди одержують обмінними реакціями у розчинах:



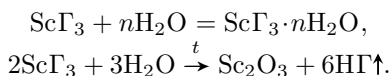
Хлориди окрім прямого синтезу з простих речовин можна одержати хлоруванням оксидів у присутності вуглецю:



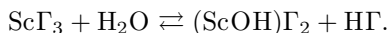
Інші галогеніди одержують обмінними реакціями з хлоридів:



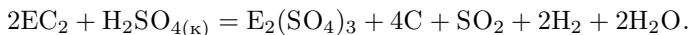
Термічна стійкість фторидів висока порівняно з іншими галогенідами. У інертній атмосфері можна розплавити ScF_3 і ScCl_3 , а бромід та йодид сублімують. Нагрівання на повітрі призводить до розкладання всіх галогенідів у два етапи:



З розчинів можна виділити кристалогідрати (за винятком EF_3) складу $\text{EГ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, зневоднення яких супроводжується гідролізом і частковим розкладанням з утворенням ScOHГ , ScОГ і т.п:

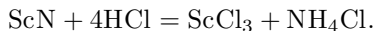


З бінарних сполук елементів найрізноманітнішим є склад карбідів. Найбільш дослідженим з карбідів є ScC – тугоплавка і тверда сполука, провідник електричного струму. Незначні домішки Ge (до 0,1 ат. частки) перетворюють карбіди Sc у надпровідники. Хоча карбіди елементів тугоплавкі, проте вони не відрізняються хімічною стійкістю і розкладаються водою, кислотами або лугами:

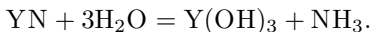


Сполуки з p^3 -елементами мають склад ME і найбільш стійкою з них є ScN . Скандій нітрид характеризується високим значенням термічної ЕРС, це напівпровідник n типу. Він стійкий на повітрі до

600 °C, не реагує з холодною або гарячою водою, проте розчиняється у лугах і кислотах:



Нітриди та фосфіди ітрію і лантану розкладаються навіть водою:



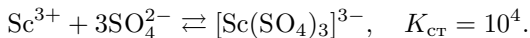
Серед солей оксигенвмісних кислот найбільш поширеними і значущими є сульфати і нітрати, а для Sc ще й карбонати та фосфати.

За типом комплексних сполук скандій нагадує РЗЕ, хоча координаційно ненасичені сполуки цього елемента більше нагадують сполуки Al, Fe, Ga та In. Проте середні та кислі карбонати, що характерні для РЗЕ, у скандію не існують; він утворює лише основні карбонати (наприклад $\text{Sc}_4(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_p \cdot n\text{H}_2\text{O}$) й аніонні карбонатні комплекси, які відсутні у названих чотирьох металів ($[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]_2^{(n-3)-}$). Зміною умов осадження основних карбонатів або умов їх розчинення у карбонатних розчинах можна відділити скандій від більшості катіонів з зарядом +1, +2 і +3.

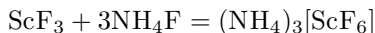
Від аналогічних сполук інших елементів $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ відрізняється своєю низькою розчинністю навіть у мінеральних кислотах, що використовують для відокремлення Sc від інших елементів. Для відділення скандію, ітрію та лантану від також використовують численні солі органічних кислот.

Скандій утворює багато комплексних сполук з лігандами різного типу; при цьому реалізується, як правило, КЧ = 6. У залежності від концентрації та складу розчину КЧ може змінюватися у однотипних комплексах: $[\text{Sc}(\text{OH})_4]^-$ і $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$. Крім того, скандій утворює поліядерні комплекси типу $[\text{Sc}_3(\text{OH})_5]^{4+}$.

Особливо стійкими є фторидні комплекси Sc складу $\text{M}[\text{ScF}_4]$ і $\text{M}_3[\text{ScF}_6]$, які вдається одержати як у розчині, так і твердофазним синтезом. Як *d*-елемент, скандій здатний координувати навіть такі слабкі ліганди як Br^- , NO_3^- , ClO_3^- і т.п. Сульфатні комплекси скандію значно стійкіші, ніж у алюмінію:



Реакцію



використовують для відділення Sc від РЗЕ через відмінності у розчинності фторидів скандію та РЗЕ у розчині NH_4F . Роданідні сполуки

$\text{Sc}(\text{CNS})_3$, $\text{H}[\text{Sc}(\text{CNS})_4]$ і $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6]$ використовують для екстракційного відділення скандію.

У цілому скандій поводить себе подібно до інших трьохзарядних катіонів, у тому числі й РЗЕ, проте стійкість комплексів Sc суттєво вища, порівняно з ітрієм і всім рядом РЗЕ.

КЧ ітію і лантану вищі, ніж у скандію, але стійкість відповідних комплексів нижча (валентні орбіталі розташовані далі від ядра атома). Значною стійкістю відрізняються хелатні комплекси, серед яких практичне значення мають цитратні ($\text{EC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) і комплекси з ЕДТА, який у сполуках з РЗЕ виступає як 6-дентатний ліганд (наприклад, $\text{Na}[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

15.4. Використання сполук елементів

У першу чергу метали використовують як легуючі добавки до сплавів, хоча це використання обмежується ціною металів. Оксиди елементів використовують як каталізатори.

Скандій.

- Металічний скандій – гарний гетер: він легко розчиняє гази вже при кімнатній температурі, що використовують у техніці глибокого вакууму для видалення залишків газів.

- Скандій – легуюча добавка до сталей, що суттєво змінює їх властивості. Серед сплавів скандію є напівпровідники, феро- й антиферомагнетики, а також надпровідники.

Ітрій.

- Y_2O_3 – компонент прозорої для інфрачервоного світла кераміки (Yttralox), що витримує нагрів до 2200°C .

- Змішаний оксид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ проявляє надпровідні властивості при 90 К.

- Ізотоп ^{90}Y використовують у медицині для боротьби з раком.

Лантан.

- La_2O_3 – важливий компонент так званої просвітленої оптики.
- LaB_6 використовують як матеріал катодів у вакуумній техніці.
- Фторид лантану та деякі інші його сполуки мають властивості люмінофорів.

16. d^2 -елементи

16.1. Загальні положення

Електронні конфігурації елементів цієї групи мають загальний вигляд $(n-1)d^2ns^2$. Наявність чотирьох валентних електронів дозволяє проявляти характеристичний ступінь окиснення +4. На відміну від d^1 -елементів, для представників цієї групи характерні й нижчі ступені окиснення +2 і +3. Наявність низьких ступенів окиснення характерна для титану через те, що електрони кайносиметричного $3d$ -підрівня доволі міцно зв'язані з ядром атома. Для Zr і Hf нижчі за +4 ступені окиснення не характерні.

Особливістю d^2 -елементів є велика схожість властивостей цирконію і гафнію. Це унікальний у Періодичній системі випадок, коли два елементи мають настільки близькі атомні (0,160 і 0,159 нм) та йонні радіуси (по 0,089 нм), що ускладнює розділення цих елементів. Причина подібного явища полягає у ефекті лантаноїдного стиснення.

16.2. Прості речовини

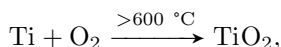
Прості речовини елементів Ti, Zr і Hf – тугоплавкі пластичні метали. На d -підрівні присутні 2 електрони, котрі вносять помітну ковалентну складову у хімічний зв'язок між атомами метала. При цьому температури плавлення у ряду Ti – Zr – Hf збільшуються (табл. 16.1), а температури плавлення простих речовин p^2 -елементів зменшуються через менший внесок зовнішніх p -електронів, порівняно із внутрішніми d -елекtrонами.

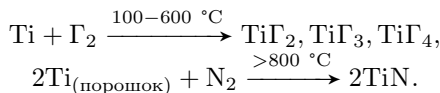
Таблиця 16.1 – Деякі характеристики d^2 -елементів

	Ti	Zr	Hf
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1660	1852	2230
$E^\circ(\text{M}^{4+}/\text{M}), \text{В}$	(-1,63)	-1,53	-1,7

Схеми взаємодії d^2 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 16.1 і рис. 16.2.

Помітну хімічну активність метали проявляють при нагріванні, особливо у подрібненому стані (губка, порошок).





Стандартні електродні потенціали металів є вельми негативними, отже від них можна очікувати високої хімічної активності. Однак при звичайній температурі метали доволі інертні через утворення на їх поверхні захисної плівки вищого оксиду. Тому у кислотах-окисниках метали не розчиняються, а з кислот-неокисників їх розчиняють лише ті, з іонами яких утворюються стійкі комплекси:

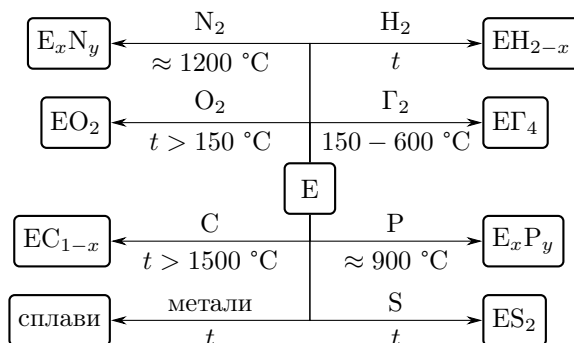
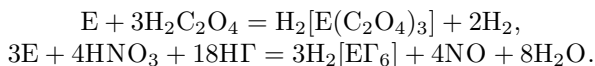
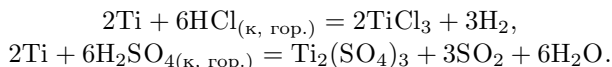
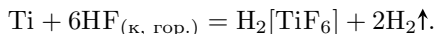


Рисунок 16.1 – Схема взаємодії d^2 -елементів з простими речовинами

Розчинення титану у концентрованих HCl і H_2SO_4 супроводжується утворенням похідних Ti (+3):



Усі метали добре розчиняються у кислих розчинах за присутності фторидів. Зокрема вони розчиняються і у самій фторидній кислоті:

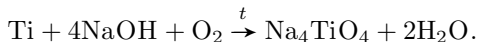


Hf , на відміну від інших металів, розчиняється у розплаві KHF_2 :



З лугами метали не реагують через слабкість кислотної функції вищого оксиду EO_2 . Проте розплавлені луги у присутності окисника

сприяють корозії титану і його аналогів завдяки утворенню оксокомплексів (титанатів, цирконатів, гафнатів):



При нагріванні метали сильно поглинають азот і водень. Тому, наприклад, зварювати їх можна лише аргонно-дуговим зварюванням. Титан належить до тих нечисленних металів, які реагують з азотом не лише у вигляді порошку, але й у компактному стані (вище 1200 °С).

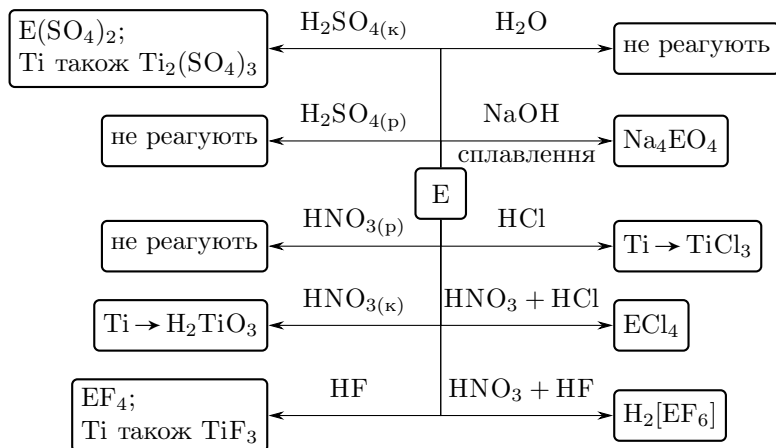
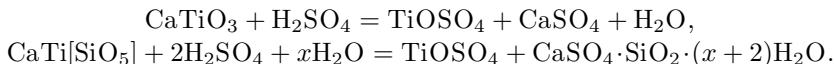
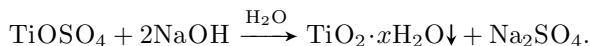


Рисунок 16.2 – Схема взаємодії d^2 -елементів з важливими реагентами

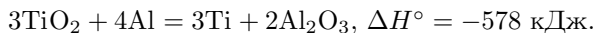
Схема одержання титану з його найважливіших мінералів перовскіту (CaTiO_3) та сфену ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4]$) є багатостадійною. На першому етапі відбувається розчинення мінералів у концентрованій (80 – 95%) сульфатній кислоті:



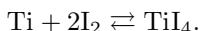
Далі з розчину TiOSO_4 осаджується $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, що переходить після прожарювання у TiO_2 :



Відновлення TiO_2 проводять кальцієм, магнієм або алюмінієм:

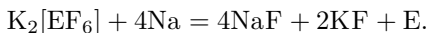


Дуже чистий Ti одержують йодидним методом:



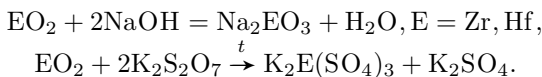
У прямому напрямку ця реакція відбувається при помірному нагріванні до температури 100–500 °C; при більш сильному нагріванні (550–1100 °C) спостерігається розкладання продукту на вихідні речовини.

У теперішній час майже весь обсяг металічних цирконію та гафнію одержують відновленням ECl_4 магнієм або фтороцирконату (гафнату) лужного металу натрієм:

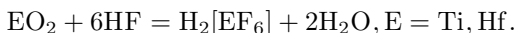


16.3. Сполуки елементів

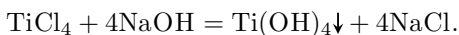
Оксиди орієнтовного складу EO_2 (TiO_x , де $x = 1,98 - 2,0$) відомі для всіх металів. Їх одержують прожарюванням H_2EO_3 ($\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Зі збільшенням порядкового номеру елемента посилюються основні властивості оксидів та їх похідних, однак в цілому сполуки є амфотерними. Оксиди у воді практично нерозчинні, тому для переведення їх у розчин використовують або концентровану H_2SO_4 (повільна дія при нагріванні), або сплавлення з лугами чи дисульфатом калію:



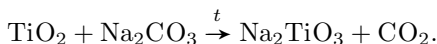
Добре розчиняються оксиди у фторидній кислоті внаслідок утворення комплексних фторидів:



Відповідні гідроксиди представляють собою білі драглі змінного складу $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Їх одержують дією розчину лугу на сполуки металів:



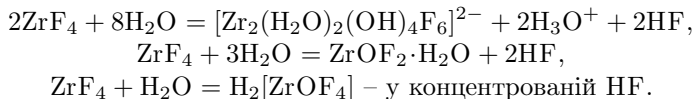
Формально виділяють дві кислоти титану (+4) – ортотитанова H_4TiO_4 і метатитанова H_2TiO_3 . Друга кислота утворюється при нагріванні першої, або при тривалому її стоянні. Похідні титанових кислот називають титанатами. Проте назва «титанати» не зовсім відповідає їх природі, адже лише в одному випадку встановлено присутність ізольованих іонів титанату (у Ba_2TiO_4), тому їх скоріше слід відносити до змішаних оксидів. При спіканні або сплавленні TiO_2 з оксидами чи карбонатами лужних металів утворюються сполуки типу $m\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$; причому найчастіше зустрічаються $m = 1$ або 2, а $n = 1$ (наприклад, Na_2TiO_3 , Na_4TiO_4):



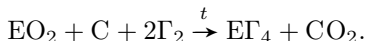
Водою титанати гідролізуються повністю.

Солі E (+4) у розчині гідролізуються за катіоном, при цьому продуктами гідролізу є оксосолі, що містять групи TiO^{2+} – титаніл, ZrO^{2+} – цирконіл, HfO^{2+} – гафніл, а також $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$, $\text{Hf}_2\text{O}_3^{2+}$ і т. ін. Солі титану (+4) гідролізуються аж до $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Проміжними продуктами гідролізу є похідні титанілу складу $[\text{TiO}]_n^{2n+}$ ланцюгової будови. Схильність до гідролізу настільки велика, що кристалогідрати солей E (+4) містять різні за складом продукти гідролізу. Стійкість вищеназваних катіонів зумовлена $\pi - \pi$ зв'язуванням між d -орбіталями атома металу і неподіленими електронними парами атома кисню.

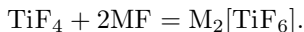
Характер гідролітичних рівноваг залежить від умов. Так, ZrF_4 може гідролізуватися у водному розчині по-різному:



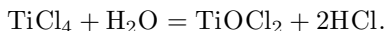
Галогеніди металів одержують за схемами, що характерні для неметалів. Наприклад, хлориди елементів синтезують з оксидів при дії хлору в присутності вуглецю:



У водних розчинах галогеніди сильно гідролізовані, проте гідроліз можна зменшити додаванням надлишку НГ. При цьому утворюються комплекси складу $\text{H}_2[\text{EG}_6]$. Гідроліз зменшується і при додаванні фторидів лужних або лужно-земельних металів за рахунок утворення комплексів:



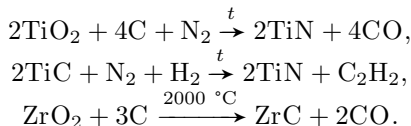
Тетрахлорид титану – рідина, що димить на вологому повітрі внаслідок гідролізу:



Для титану відомий йодид TiI_4 , котрий утворюється при взаємодії простих речовин за помірного нагрівання. Ентропійний фактор сприяє розкладанню цієї сполуки при сильному нагріванні, що і спостерігається у дійсності. Дану реакцію використовують для одержання особливо чистого титану.

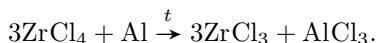
Карбіди, сульфід та нітриди відносяться до сполук змінного складу. Практичне значення мають стійкі до окиснення карбіди і нітриди; сульфід поки що не знайшли технологічного використан-

ня. Вказані сполуки одержують як прямим високотемпературним синтезом, так і непрямыми методами:

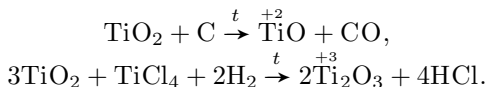


ZrC, HfC – найбільш тугоплавкі неорганічні сполуки, які характеризуються ще й високою твердістю.

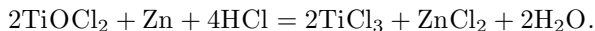
Внаслідок нестійкості нижчих ступенів окиснення елементів, відповідні похідні одержують за допомогою сильних відновників:



Відомі галогеніди TiF_3 , ZrF_3 и HfBr_3 , а також ряд дигалогенідів. Якщо сполуки цирконію та гафнію одержують вказаним способом, то для титану арсенал способів одержання нижчих галогенідів ширший. Високотемпературним відновленням TiO_2 можна одержати монооксид, а у більш м'яких умовах – Ti_2O_3 :



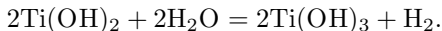
Загальним способом одержання сполук $\text{Ti} (+3)$ є відновлення кристалічних сполук $\text{Ti} (+4)$ воднем, хоча у розчині можна провести схожу реакцію з використанням водню у момент виділення:



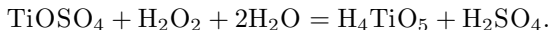
Іон $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ має характерне фіолетове забарвлення, що використовують для визначення титану. Безводна ж сіль $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ має зелене забарвлення. Сполуки $\text{Ti} (+3)$ – доволі сильні відновники:



Відомі також похідні $\text{Ti} (+2)$, котрі можна одержати з TiO . Це дуже сильні відновники, здатні реагувати з водою:



При взаємодії водних розчинів солей $\text{E} (+4)$ з пероксидом гідрогену утворюються моноперокси кислоти H_4EO_5 :



Пероксосполука титану забарвлена у жовто-помаранчевий колір, що використовують для фотоколориметричного визначення титану.

З комплексних сполук елементів відомі у першу чергу аніонні комплекси $[\text{EG}_6]^{2-}$, $[\text{EO}_3]^{2-}$, $[\text{ES}_3]^{2-}$, $[\text{E}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$. Серед катіонних комплексів слід згадати аквакомплекси та комплексні продукти гідролізу. Характерним координаційним числом є 6, хоча титан (+4) іноді проявляє КЧ 4, а цирконій і гафній можуть мати КЧ 7 та 8.

16.4. Використання сполук елементів

Титан.

- Титан є легким і корозійно стійким (навіть у морській воді) конструкційним матеріалом.
- Інертність титану дозволяє використовувати його для протезування (імплантування).
- TiO_2 – каталізатор та пігмент білої фарби.
- TiCl_4 – каталізатор синтезу поліетилену (Циглер-Натт).

Цирконій.

- Металічний цирконій не захоплює нейтрони, тому знаходить використання як конструкційний матеріал ядерних реакторів.
- ZrO_2 – високовогнетривкий матеріал.

Гафній.

- На відміну від цирконію, гафній захоплює нейтрони і тому входить у матеріал регулюючих стрижнів в ядерних реакторах.
- Сплав 80% TaC і 20% HfC найбільш тугоплавкий серед речовин (4215°C).

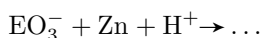
17. d^3 -елементи

17.1. Загальні положення

Електронні конфігурації елементів цієї групи мають передбачуваний вигляд $(n-1)d^3ns^2$. Характеристичним ступенем окиснення є +5, проте нижчі ступені окиснення відомі і характерні у першу чергу для ванадію.

Так само, як і для d^2 -елементів, два елементи – Nb і Ta – проявляють велику схожість у властивостях сполук. Причиною цього явища є ефект лантаноїдного стиснення.

Стабільність вищого ступеню окиснення збільшується при переході від V до Ta. Так, відновлення EO_3^- цинком у кислому середовищі за схемою



відбувається у d^3 -елементів по-різному. Ванадій поступово відновлюється до сполук V (+2), ніобій переходить у Nb (+3), а тантал не відновлюється взагалі:

$\text{VO}_3^- \rightarrow$	$\text{VO}^{2+} \rightarrow$	$\text{V}^{3+} \rightarrow$	V^{2+}
жовтий	синій	зелений	фіолетовий
$\text{NbO}_3^- \rightarrow$	—	Nb^{3+}	—
$\text{TaO}_3^- \rightarrow$	—	—	—

У природі V, Nb і Ta розсіяні, хоча ванадію у 2,5 рази більше, ніж купруму.

17.2. Прості речовини

Прості речовини V, Nb і Ta – сріблясто-білі метали, які швидко втрачають на повітрі свій блиск через утворення оксидної плівки. Чисті метали характеризуються високою механічною міцністю, проте при забрудненні домішками будь-яких неметалів вони стають крихкими. Характеристики металів наведено у табл. 17.1

Таблиця 17.1 – Деякі характеристики d^3 -елементів

	V	Nb	Ta
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1887	2468	3017
$E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}), \text{В}$	-0,87	(-1,1)	—

Схеми взаємодії d^3 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 17.1 і рис. 17.2.

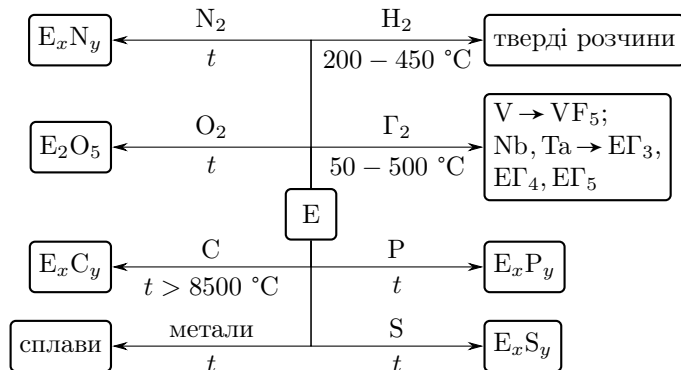
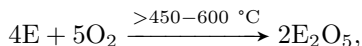


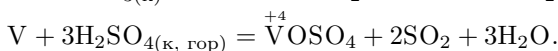
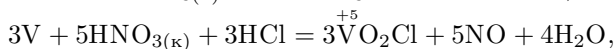
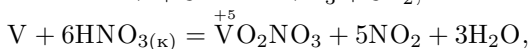
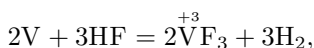
Рисунок 17.1 – Схема взаємодії d^3 -елементів з простими речовинами

За кімнатної температури метали стійкі до дії хімічних реагентів, однак при нагріванні хімічна активність різко зростає. З киснем метали утворюють вищі оксиди E_2O_5

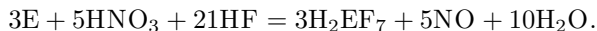


а на склад продуктів взаємодії з іншими неметалами впливає активність неметала й умови проведення реакції. Порошки металів реагують з перегрітою водяною парою і витісняють водень з води.

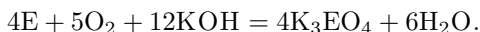
Найбільш реакційноздатним металом є ванадій. Він розчиняється без нагрівання у наступних кислотах:



Ніобій і тантал з HF реагують повільно, проте добре розчиняються у суміші кислот:



Усі метали розчинні у розплавах лугів (але не у розчинах!) у присутності окисника:



Одержання чистих металів проводять після попереднього концентрування (збагачення) руди. Одержаний після збагачення ферованадій обробляють хлором для одержання VCl_3 (метод Кроля), причому при високій температурі утворюється VCl_4 , який потім розкладається:

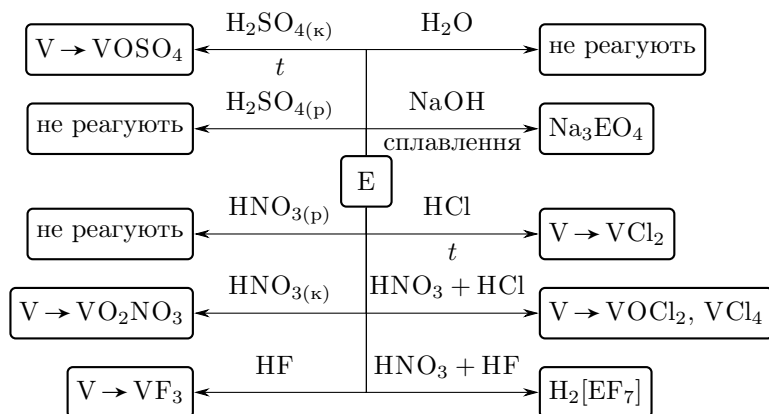
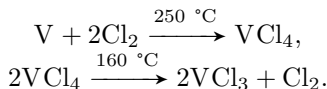
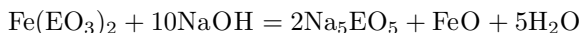


Рисунок 17.2 – Схема взаємодії d^3 -елементів з важливими реагентами

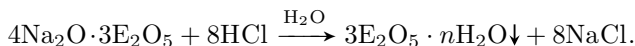
Руди Nb і Ta розкривають за допомогою сплавлення з NaOH



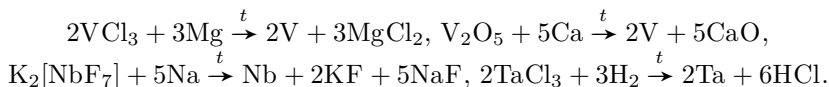
з наступним гідролізом у воді



та витісненням $E_2O_5 \cdot nH_2O$ за допомогою HCl:



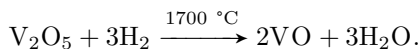
На останній стадії відновлюють галогеніди або оксид ванадію активними металами:



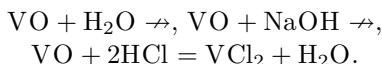
Метали високого ступеню очищення одержують йодидним методом, подібно титану.

17.3. Сполуки E (+2)

Ванадій утворює ряд сполук у цьому ступені окиснення, проте всі вони є енергійними відновниками і тому нестійкі. Оксид VO можна одержати за реакцією:



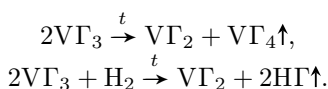
Ванадій більш активний, ніж водень, тому метал у цій реакції утворитися не може. Оксид VO має змінний склад $\text{VO}_{0,85-1,25}$, характеризується металічним блиском і помітною провідністю. З водою і лугами він не взаємодіє, однак розчиняється у розведених кислотах, що вказує на його основний характер:



При цьому утворюється фіолетовий комплекс $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, забарвлення якого зберігається у кристалогідратах солей ванадію (+2). Відповідний гідроксид випадає у осад при обробці солей V (+2) розчином лугу:



Галогеніди V (+2) одержують відновленням галогенідів V (+3):



Найбільш досліджений ванадій (+2) хлорид у реакціях виступає дуже сильним відновником:

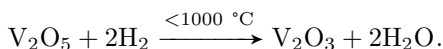


У присутності окисників сполуки ванадію (+2) легко окиснюються до сполук V (+3), а за їх відсутності може відбуватися поступове окиснення водою. Зі сполук Nb (+2) і Ta (+2) стійкими є лише кластерні сполуки.

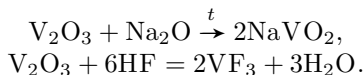
17.4. Сполуки E (+3)

Сполук елементів у цьому ступені окиснення набагато більше, особливо у V (+3).

V_2O_3 одержують аналогічно VO, але при нижчих температурах:

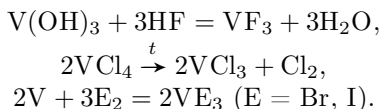


Він має аналогічні до VO властивості – змінний склад за вмістом кисню $VO_{1,60-1,85}$, нерозчинний у воді, але реагує з кислотами з утворенням зеленого аквакомплексу $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Гідроксид $V(OH)_3$ є амфотерним з переважанням основних властивостей:

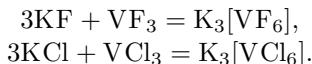


Якщо для V (+2) характерні лише катіонні комплекси, то V (+3) утворює й аніонні: $[VF_6]^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $[V(SO_4)_2]^-$. Останній комплекс відповідає за складом і стійкістю галунам; подібні сполуки відомі у кристалічному стані $(M[V(SO_4)_2] \cdot 12H_2O)$.

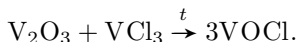
Галогеніди ванадію (+3) одержують у різний спосіб:



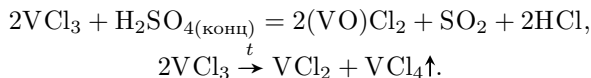
Ці сполуки здатні утворювати комплекси при сплавленні з галогенідами лужних металів:



Як і p^3 -елементи, з якими ванадій має однакову кількість валентних електронів, V (+3) утворює оксогалогеніди:



Сполуки V(+3) схильні до окиснення: вони або окиснюються наявним окисником, або диспропорціонують:

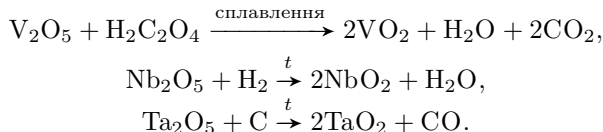


Nb (+3) і Ta (+3) представлені кластерними сполуками.

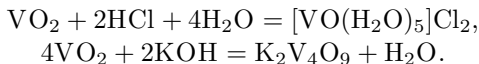
17.5. Сполуки E (+4)

Цей ступінь окиснення представлений у елементів великою кількістю сполук. Для V це – найбільш стабільний ступінь окиснення.

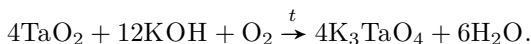
Діоксиди елементів одержують відновленням вищих оксидів:



За властивостями VO_2 відрізняється від інших діоксидів. Це – сполука змінного складу ($\text{VO}_{1,8-2,17}$), на відміну від оксидів Nb і Ta, але подібна VO і V_2O_3 . Крім того, VO_2 розчиняється як у кислотах, так і у лугах:

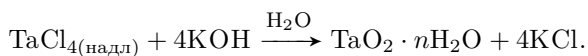


TaO_2 реагує з лугами лише у присутності окисників і у цьому випадку утворюються танталати (+5):

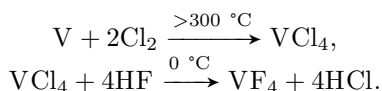


NbO_2 не розчиняється у кислотах та лугах, проте при нагріванні на повітрі перетворюється на Nb_2O_5 .

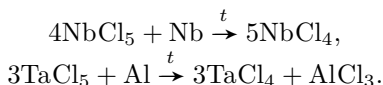
Усі діоксиди у воді нерозчинні; гідрати оксидів одержують дією лугів на розчинні солі E (+4):



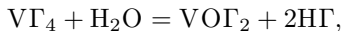
Відомі 2 галогеніди ванадію (+4): VF_4 і VCl_4 . Вони легко гідролізуються до VOH_2 , причому VCl_4 леткий, подібно TiCl_4 . VCl_4 можна одержати прямим синтезом з елементів, а тетрафторид одержують обмінною реакцією:



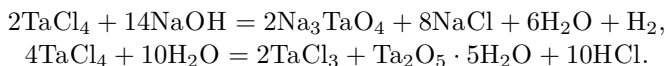
Хлориди Nb і Ta одержують зі сполук E (+5) взаємодією з сильним відновником:



Галогеніди ванадію (+4) у розчині сильно гідролізовані, аналогічно сполукам титану:



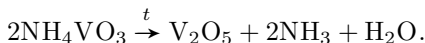
тоді як TaCl_4 реагує у розчині зовсім не так, як VCl_4 :



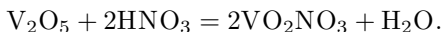
Найбільш вживаною сполукою ванадію (+4) є $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гідрат сульфату ванаділу (+4).

17.6. Сполуки E (+5)

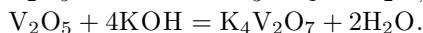
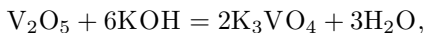
Похідні елементів у цьому ступені окиснення найбільш різноманітні та стійкі. Оксиди одержують прямим синтезом з простих речовин при нагріванні, проте у лабораторії для одержання V_2O_5 використовують реакцію



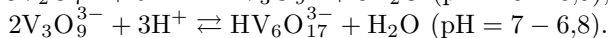
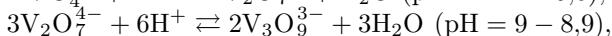
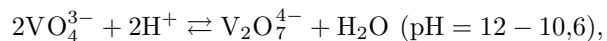
За своєю природою оксиди є кислотними, хоча V_2O_5 , на відміну від оксидів інших металів групи, реагує з кислотами з утворенням солі ванаділу (+5):



У лугах розчиняється лише V_2O_5 з утворенням солей поліванадатних кислот:



У цих реакціях проявляється схожість d^3 і p^3 -елементів (ванадій і фосфор) у вищому ступені окиснення. Як і для фосфору, можна виділити: орто- M_3VO_4 , піро- $M_4V_2O_7$ та мета- MVO_3 форми ванадатів. Рівноваги між формами регулюються значенням pH розчину:



Для розведених розчинів полімеризація не характерна, хоча склад частинок сильно залежить від значення pH розчину (рис. 17.3).

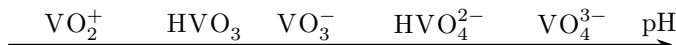
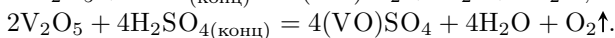
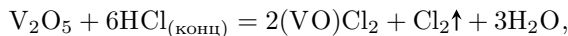


Рисунок 17.3 – Склад ванадійвмісних частинок при різних pH

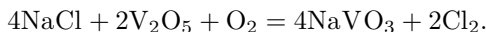
V_2O_5 може проявляти окисні властивості за певних умов:



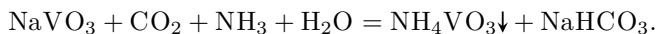
У кислому розчині VO_4^{3-} легко відновлюється:

- амальгамою бісмуту до V (+4);
- магнієм – до V (+3);
- цинковою амальгамою – до V (+2).

Ванадати можна використовувати у альтернативному (по відношенню до метода Сольве) методі одержання соди. Перший етап – одержання NaVO_3 з V_2O_5 :



NaVO_3 далі реагує з CO_2 і NH_3 , аналогічно натрій хлориду у методі Сольве:

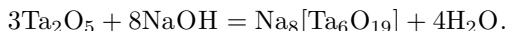


Далі NH_4VO_3 знову перетворюють у оксид ванадію і повертають у цикл (як і амоніак):

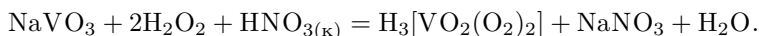


Перевага даного методу – відсутність сольових відходів у вигляді хлоридів натрію та кальцію.

Nb_2O_5 і Ta_2O_5 розчиняються лише у розплавлених лугах, а у кислотах не розчиняються зовсім. Проте відповідні кислоти, які існують у вигляді гідратованих оксидів $\text{E}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ реагують з розчинами лугів з утворенням ізополісполук, наприклад:



Для усіх елементів групи у вищому ступені окиснення характерне утворення пероксосполук (табл. 17.2):



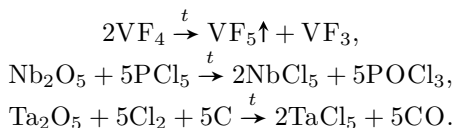
Таблиця 17.2 – Склад та колір пероксидних сполук ванадію (+5)

Приклад	Будова іона	Колір	pH
$(\text{VO}_3)_2\text{SO}_4$	$[\text{VO}(\text{O} - \text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	червоний	< 2
KH_2VO_6	$[\text{VO}(\text{O} - \text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$	жовтий	2 – 8
K_3VO_8	$[\text{V}(\text{O} - \text{O})_4]^{3-}$	синій	> 10

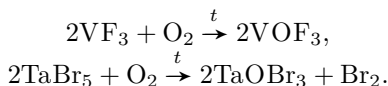
Пероксосполуки ніобію і танталу одержують аналогічно, але вони мають дещо інший склад: $(\text{NH}_4)_3[\text{E}(\text{O}_2)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

З галогенідів відомі всі $\text{E}\Gamma_5$, але для ванадію лише VF_5 . Це ілюструє збільшення стійкості вищого ступеню окиснення зі збільшенням порядкового номера елемента.

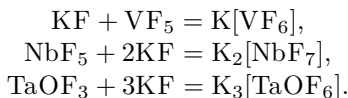
Існує багато способів синтезу подібних сполук, наприклад:



Відомі й оксогалогеніди (аналогія з P!), котрі утворюють полімерні структури так само, як і галогеніди. Одержують оксогалогеніди взаємодією з киснем:



Серед комплексних сполук окрім згаданих оксоаніонів велике значення мають галогенідні комплекси. КЧ ванадію становить, як правило, 6, а для ніобію і танталу воно сягає 7 – 8:



17.7. Використання сполук елементів

Ванадій.

- Ванадій на 95% використовується металургією як легуючий компонент у сталях різного призначення.
- Сполуки ванадію використовують як каталізatori. Зокрема V_2O_5 каталізує процес окиснення SO_2 у SO_3 .

Ніобій.

- Ніобій використовують у сплавах спеціального призначення з такими характеристиками як висока термо- та корозійна стійкість, механічна міцність та інші.

Тантал.

- У металургії використовують спеціальні сплави з танталом (подібний до ніобію).
- Тантал – унікальний матеріал для протезування, адже він не зазнає відторження у організмі.

Список літератури

1. Основи загальної хімії : підручник для вищих навчальних закладів / під ред. В. С. Телегус. – Львів : Світ, 2000. – 215 с.
2. Яворський В. Т. Основи теоретичної хімії: навч. посібник. – Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2004. – 256 с.
3. Загальна та неорганічна хімія [Текст] : підручник / В. І. Гомонай, С. С. Мільович. – Вінниця : Нова книга, 2016. – 448 с.
4. General and Inorganic Chemistry [Текст] : Textbook / V. O. Kalibabchuk [et al.] ; ed. V. O. Kalibabchuk. – Kyiv : AUS Medicine Publishing, 2019. – 455 p.
5. Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів : підручник / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, В. В. Штефан, М. М. Волобуєв; за ред. М. Д. Сахненка. – Харків : НТУ «ХП», 2010. – 432 с.
6. Основи хімії біогенних елементів, біохімії і біофізики: Практичний курс : навчальний посібник / М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, М. Д. Сахненко, Т. Ю. Орехова, В. І. Булавін ; за ред. М. В. Ведь – 2-ге вид., випр. та доповн. – Харків : НТУ «ХП», 2016. – 310 с.
7. Housecroft C., Sharpe A. Inorganic Chemistry (5-th ed.). / Pearson Education Limited, 2018. – 1252 p.

Інформаційні матеріали у Internet

1. <http://library.kpi.kharkov.ua> – наукова і технічна бібліотека Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».
2. <http://korolenko.kharkov.com> – Державна наукова бібліотека ім. В. Г. Короленка
3. <http://library.kharkov.ua> – Харківська обласна універсальна наукова бібліотека

Додаток А. Добутки розчинності K_S деяких сполук

Сполука	K_S
AgBr	$6,0 \cdot 10^{-13}$
AgCN	$7,0 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-50}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-32}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,0 \cdot 10^{-12}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$
AgCH ₃ COO	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$
AgIO ₃	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ MoO ₄	$2,8 \cdot 10^{-12}$
AgNO ₂	$3,1 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ SO ₄	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SeO ₄	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ WO ₄	$5,6 \cdot 10^{-12}$
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$
Al(OH) ₃	$3,7 \cdot 10^{-15}$
AlPO ₄	$1,7 \cdot 10^{-19}$
Ba(BrO ₃) ₂	$3,3 \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃	$4,9 \cdot 10^{-9}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Ba(IO ₃) ₂	$6,5 \cdot 10^{-10}$
Ba ₂ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$
BaSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-10}$

Сполука	K_S
BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$
Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	$6,8 \cdot 10^{-19}$
CaCO ₃	$4,4 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$
Ca(IO ₃) ₂	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Ca(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$
CaMg(CO ₃) ₂	$3,6 \cdot 10^{-16}$
Ca ₂ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-25}$
CaSO ₄	$3,7 \cdot 10^{-7}$
CaWO ₄	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Cd(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-15}$
Cd(CN) ₂	$1,0 \cdot 10^{-8}$
CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$
CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$
CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$
Cu ₃ (AsO ₄) ₂	$7,6 \cdot 10^{-36}$
CuC ₂ O ₄	$2,9 \cdot 10^{-8}$
Cu(IO ₃) ₂	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$
Cu ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-48}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-9}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
(CuOH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$

Продовження додатку А.

Сполука	K_S
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$
FeC_2O_4	$2,1 \cdot 10^{-7}$
FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$
FeCO_3	$2,5 \cdot 10^{-11}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
HgI_2	$1,0 \cdot 10^{-26}$
Hg_2Br_2	$7,9 \cdot 10^{-23}$
Hg_2Cl_2	$1,5 \cdot 10^{-18}$
Hg_2I_2	$5,4 \cdot 10^{-29}$
Hg_2SO_4	$6,2 \cdot 10^{-7}$
Li_2CO_3	$1,9 \cdot 10^{-3}$
LiF	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$
MgCO_3	$7,9 \cdot 10^{-6}$
MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$
MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$
MgNH_4PO_4	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,8 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,9 \cdot 10^{-26}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2,3 \cdot 10^{-13}$
MnS	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$3,0 \cdot 10^{-23}$
NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$
$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	$4,0 \cdot 10^{-36}$
$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$

Сполука	K_S
PbC_2O_4	$7,3 \cdot 10^{-11}$
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$
PbClF	$2,5 \cdot 10^{-9}$
PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Sb_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-93}$
SrCO_3	$5,3 \cdot 10^{-10}$
SrC_2O_4	$5,6 \cdot 10^{-8}$
SrCrO_4	$2,7 \cdot 10^{-5}$
SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$
SrSO_4	$2,1 \cdot 10^{-7}$
TlBr	$4,3 \cdot 10^{-6}$
Tl_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
TlCl	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Tl_2CrO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$
TlI	$6,6 \cdot 10^{-8}$
TlSCN	$5,8 \cdot 10^{-4}$
Tl_3PO_4	$6,7 \cdot 10^{-8}$
Tl_2S	$1,0 \cdot 10^{-24}$
Tl_2SO_4	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Tl_2Se	$2,4 \cdot 10^{-22}$
Tl_2SeO_4	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Додаток Б. Ряд стандартних електродних потенціалів металів

Метал	E° , В
Li^+/Li	-3,045
Rb^+/Rb	-2,925
K^+/K	-2,924
Cs^+/Cs	-2,923
Ba^{2+}/Ba	-2,905
Sr^{2+}/Sr	-2,888
Ca^{2+}/Ca	-2,866
Na^+/Na	-2,714
La^{3+}/La	-2,522
Y^{3+}/Y	-2,372
Mg^{2+}/Mg	-2,363
Sc^{3+}/Sc	-2,077
Be^{2+}/Be	-1,847
Al^{3+}/Al	-1,663
Zr^{4+}/Zr	-1,529
Ti^{2+}/Ti	-1,210
V^{2+}/V	-1,186
Mn^{2+}/Mn	-1,179
Ta^{3+}/Ta	-1,126
Nb^{3+}/Nb	-1,100
Cr^{2+}/Cr	-0,913
V^{3+}/V	-0,835
Zn^{2+}/Zn	-0,763
Cr^{3+}/Cr	-0,744
Ga^{3+}/Ga	-0,529
Fe^{2+}/Fe	-0,440
Cd^{2+}/Cd	-0,403
In^{3+}/In	-0,343
Tl^+/Tl	-0,336

Метал	E° , В
Co^{2+}/Co	-0,277
Ni^{2+}/Ni	-0,250
Mo^{3+}/Mo	-0,200
W^{3+}/W	-0,150
Sn^{2+}/Sn	-0,139
Pb^{2+}/Pb	-0,126
Fe^{3+}/Fe	-0,037
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	+0,000
Sn^{4+}/Sn	+0,009
Bi^{3+}/Bi	+0,215
Sb^{3+}/Sb	+0,240
As^{3+}/As	+0,300
Cu^{2+}/Cu	+0,340
Tc^{2+}/Tc	+0,400
Co^{3+}/Co	+0,400
Ru^{2+}/Ru	+0,450
Cu^+/Cu	+0,521
Rh^{2+}/Rh	+0,600
Os^{2+}/Os	+0,700
Tl^{3+}/Tl	+0,710
$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,789
Ag^+/Ag	+0,789
Pb^{4+}/Pb	+0,800
Hg^{2+}/Hg	+0,854
Pd^{2+}/Pd	+0,987
Ir^{2+}/Ir	+1,100
Pt^{2+}/Pt	+1,118
Au^{3+}/Au	+1,498
Au^+/Au	+1,692

Додаток В. Окисно-відновні потенціали деяких напівреакцій

Напівреакція	E° , В
$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^+$	+2,00
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,07
$\text{AgBrO}_3 + e = \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	+0,55
$\text{AgCN} + e = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,04
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22
$\text{AgF} + e = \text{Ag} + \text{F}^-$	+0,78
$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15
$\text{AgIO}_3 + e = \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	-0,35
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,37
$\text{Ag}_2\text{S} + 2e = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,71
$\text{AgSCN} + e = \text{Ag} + \text{SCN}^-$	+0,09
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,29
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,33
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{AsH}_3$	-0,06
$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$	+1,41
$\text{AuBr}_2^- + e = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96
$\text{AuBr}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0,85
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
$\text{AuCl}_2^- + e = \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	+1,15
$\text{AuCl}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,00

Напівреакція	E° , В
$\text{BF}_4^- + 3e = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,04
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}(\text{Hg})$	-1,57
$\text{Bi} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{BiH}_3$	-0,80
$\text{BiCl}_4^- + 3e = \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	+0,16
$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,07
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,60
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HCN}$	+0,37
$\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	+0,35
$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{OH}$	+0,19
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
$\text{CdS} + 2e = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,17
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50

Продовження додатку В.

Напівреакція	E° , В
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,77
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{HClO}_2$	+1,27
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5e = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,85
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,95

Напівреакція	E° , В
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,10
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,42
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17
$\text{CoS} + 2e = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0,89
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,91
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$	-1,28
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,30
$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,40
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,20
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	-0,53
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	-0,16
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e = \text{CuBr}$	+0,64
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl}$	+0,54
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$	+0,86
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
$\text{CuCl} + e = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,14
$\text{CuI} + e = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,19
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07

Продовження додатку В.

Напівреакція	E° , В
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,22
$\text{CuS} + 2e = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,70
$\text{Cu}_2\text{S} + 2e = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,88
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HF}$	+3,05
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,77
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2,15
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,06
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,88
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,90
$\text{FeS} + 2e = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,95
$\text{Ga}(\text{OH})_4^- + 3e = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1,33
$\text{Ge} + 4\text{H}^+ + 4e = \text{GeH}_4$	-0,30
$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,15
$\text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{GeO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^-$	-2,25
$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	+0,14

Напівреакція	E° , В
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,27
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,40
$\text{HgS} + 2e = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,67
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,62
$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,54
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+ + 8e = \text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$\text{In}(\text{OH})_3 + 3e = \text{In} + 3\text{OH}^-$	-1,00
$\text{In}(\text{OH})_4^- + 3e = \text{In} + 4\text{OH}^-$	-1,01
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	+0,77
$\text{IrCl}_6^{2-} + e = \text{IrCl}_6^{3-}$	+1,02
$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,93
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	+0,10
$\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	-0,24
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,73
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46

Продовження додатку В.

Напівреакція	E° , В
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}^+ + 2e = 2\text{NH}_4^+$	+1,27
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,73
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{NbO}^{3+} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Nb}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,34
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,49
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,85
$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3$	+0,06
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,05
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,50
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$\text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	+0,62
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0,73
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,72
$\text{RhCl}_6^{3-} + 3e = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	+0,44
$\text{RuO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Ru} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,04
$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,48

Напівреакція	E° , В
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{SbH}_3$	-0,51
$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,81
$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,53
$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$	+0,09
$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{TlCl} + e = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,55
$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	-0,26
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,34
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 2e = \text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,26
$\text{W}(\text{CN})_8^{3-} + e = \text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	+0,46
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,12

Зміст

Передмова	3
1. s^1 -елементи	4
2. s^2 -елементи	12
3. p^1 -елементи	20
4. p^2 -елементи	37
5. p^3 -елементи	57
6. p^4 -елементи	77
7. p^5 -елементи	93
8. Гідроген	104
9. p^6 -елементи	109
10. d^4 -елементи	115
11. d^5 -елементи	127
12. $d^6 - d^8$ -елементи.	136
13. d^9 -елементи	152
14. d^{10} -елементи	161
15. d^1 -елементи	168
16. d^2 -елементи	175
17. d^3 -елементи	182
Список літератури	191
Додаток А. Добутки розчинності K_S деяких сполук	192
Додаток Б. Ряд стандартних електродних потенціалів металів	194
Додаток В. Окисно-відновні потенціали деяких напівреакцій	195