

Міністерство освіти і науки України
Центральноукраїнський національний технічний університет

Кафедра «Екологія та охорона навколишнього середовища»

ХІМІЯ НЕМЕТАЛІВ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ

Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
екологічного та агрономічного профілю

Рекомендовано Вченою радою центральноукраїнського національного
технічного університету

Хімія неметалів з основами біогеохімії. Навчальний посібник для
студентів вищих навчальних закладів екологічного та агрономічного
профілю /Укл. Мартиненко В.Г., Мартиненко А.П., Медведєва О.В. -
Кропивницький: ЦНТУ, 2018.- 330 с.

Рецензент: д.б.н., проф. Топольний Ф.П., к.с-г.н. Резніченко В.П.,
к.с-г.н. Коломієць Л.В.

Рекомендовано кафедрою екології
та охорони навколишнього середовища
протокол № 1 від 31 серпня 2018 р.

Кропивницький-2018

© Хімія неметалів з основами біогеохімії.
Навчальний посібник / Мартиненко В.Г.,
Мартиненко А.П., Медведєва О.В.
© ЦНТУ, Комп'ютерна верстка, 2018

ЗМІСТ

Вступ	4
s-елементи періодичної системи	7
Гідроген.....	7
Бор.....	30
p-елементи IV групи	46
Карбон.....	48
Силіцій.....	74
p-елементи V групи	90
Нітроген.....	92
Фосфор.....	125
p-елементи VI групи	146
Оксиген.....	148
Сульфур.....	164
p-елементи VII групи	193
Флуор.....	196
Хлор.....	212
Йод, бром.....	237
Лабораторні роботи	254
Лабораторна робота №1.....	254
1.1. Визначення розчинених у воді вільних кислот і лугів.....	254
1.2. Визначення в поверхневих водах, ґрунтах та донних відкладах сполук бору.....	262
Лабораторна робота № 2.....	265
2.1. Визначення вуглецю органічних сполук у ґрунтах та донних відкладах.....	265
2.2. Визначення істинно розчинних та колоїдних форм силікатів.....	276
Лабораторна робота № 3.....	
3.1. Будівельні матеріали. Силікатні вироби.....	285
3.2. Мінеральні добрива.....	297
Лабораторна робота № 4.....	307
4.1. Визначення неорганічного фосфору.....	307
4.2. Визначення нітрогенмістких сполук.....	315
Лабораторна робота № 5.....	323
5.1. Визначення галогенмістких сполук.....	323
Література	331

Хімія – це наука про речовини і закони їх перетворення. Об'єктом вивчення в хімії є хімічні елементи і їх сполуки. Хімія вивчає склад і будову речовин, умови і методи перетворення одних речовин в інші тощо. Хімію можна назвати наукою про якісні зміни речовин, які відбуваються під впливом змін кількісного складу. Роль хімії в практичній діяльності людини дуже велика. Немає галузей промисловості і діяльності людини не зв'язаних з використанням хімії. Хімічні реакції є основою технологічних процесів у багатьох галузях народного господарства таких як металургійна, харчова, медична, легка промисловість, будівництво, сільське господарство, електроніка.

Розвиток промисловості та транспорту, проникнення людини в космос, інтенсифікація сільського господарства (використання добрив, засобів захисту рослин), перевезення нафтопродуктів, захоронення небезпечних речовин на дні морів та океанів, а також відходів атомних електростанцій, випробування ядерної зброї – все це джерела глобального і зростаючого забруднення довкілля – землі, води, повітря. У біосфері постійно перебуває близько одного мільйона різних хімічних сполук антропогенного походження – оксиди Карбону, Сульфору, Нітрогену, озон, метали (свинець, кадмій, берилій, ртуть тощо) та їх сполуки, органічні речовини (вуглеводні, хлоро-, фосфоро-, нітропохідні), радіоактивні та тверді речовини (сажа, пил, пісок, попіл), гербіциди, пестициди, нітрати, а також продукти взаємодії всіх цих речовин під впливом сонячного світла, які є більш токсичними, ніж вихідні.

Хімія та екологічні проблеми взаємозв'язані. Поверхневий погляд на їх зв'язок може привести до висновку, що ці проблеми викликані саме хімією. Але хімічна промисловість посідає не перше місце у забрудненні довкілля, поступаючись перед металургією, теплоенергетикою, транспортом. Крім того, хімічні знання та технології відіграють мало не головну роль у розв'язанні екологічних проблем незалежно від джерела їх виникнення. Головними напрямками вивчення та розв'язання проблем збереження та охорони довкілля за допомогою хімії є: моніторинг довкілля; токсикологічні дослідження, зокрема оцінка канцерогенної та мутагенної активності хімічних сполук; створення мало- і безвідхідних виробництв, енерго- і ресурсозберігаючих технологій; очищення та переробка стічних вод, відхідних та вихлопних газів, твердих відходів; конверсія зброї; хімічні

катастрофи та хімічна безпека; поведінка та розподіл хімічних сполук в екосистемах (регіональний рівень), атмосфері, гідросфері; глобальні біогеохімічні цикли елементів і хімічна стійкість біосфери. Роль хімії в охороні повітряного басейну та водойм полягає не тільки в знищенні та очищенні відходів, але й у перебудові технологічних процесів, тобто в створенні безвідходних технологій.

Біогеохімія – наука, яка вивчає життєдіяльність організмів як провідний фактор міграції та поширення хімічних елементів на Землі. Основоположник біогеохімії В.Вернадський створенням науки відкрив новий і важливий аспект пізнання складного феномену життя. Предметом вивчення біогеохімії є процеси міграції та масообміну хімічних елементів між живими організмами та навколишнім середовищем. Теоретичною основою біогеохімії є вчення про живу речовину та біосферу, розроблене В.Вернадським.

Біогеохімія тісно пов'язана з геохімією. Ці науки вивчають розподіл хімічних елементів у просторі та часі, виникнення та трансформацію різних форм існування елементів, процеси їх міграції, прояви розсіювання і акумуляції у різних природних умовах. Відмінність полягає в тому, що геохімія переважно вивчає поведінку елементів в природних розчинах, розплавах та продуктах кристалізації, стан та взаємопереходи яких визначають закони термодинаміки, фізичної хімії та кристалографії, а біогеохімія вивчає міграцію і поширення хімічних елементів у біосфері, де головною рушійною силою є діяльність організмів. Біогеохімія пов'язана з науками, які вивчають склад гірських порід, мінералів, природних вод, газів, а також розвиток природного середовища протягом геологічної історії.

Загальна проблема викладання хімії на першому курсі у вищих навчальних закладах полягає у виборі матеріалу, що в першу чергу має бути засвоєний студентом для успішного опанування решти хімічних дисциплін, які будуть вивчатися в межах обраної спеціальності. Адже неможливо однаковою мірою розглянути властивості речовин, утворених більш ніж сотнею елементів Періодичної системи. Тому фактичний лекційний матеріал для майбутніх екологів має відрізнятися. Очевидно, що критерієм відбору будуть ті хімічні явища і процеси, з якими стикатиметься випускник спеціальності в своїй майбутній практичній роботі. Хімія процесів, що відбуваються під час добування металів із руд, безумовно, важлива для майбутніх металургів, однак навряд чи варто її ґрунтовно вивчати майбутнім екологам. Натомість, вони мають краще засвоїти хімію неметалів, біометалів, властивості

комплексних сполук d-металів, що відіграють вирішальну роль у виникненні і розвитку усього живого на планеті Земля.

Живі організми складаються з понад 80 хімічних елементів, проте одні елементи необхідні живим організмам у великих кількостях, інші – в мізерних. У складі живої речовини міститься 65-70 % кисню і 10 % водню. На частку решти 70 хімічних елементів припадає лише 20-25 %. Серед них переважають три елементи – вуглець, азот і кальцій (1-10 %). Сірки, фосфору, калію та кремнію в живих організмах не більше 1 %, а таких елементів, як залізо, хлор, алюміній, натрій і магній всього 0,1-0,01 %.

Хімічний склад тварин і рослин неоднаковий: в організмах тварин накопичується більше, ніж в рослинах N, P, S, C, Ca, і менше Si, Al, Mn. Кисню в рослинах міститься більше, ніж в літосфері в 1,1 - 1,5 раза, азоту - в кілька разів, вуглецю і водню - у десятки разів; Ca, Mg, I, Cu, Mo - в десятки, Na, Ba, Mg, Al, Si - в сотні разів. В організмах тварин порівняно з літосферою N, C, H у десятки разів більше, P і S - у кілька разів, O - в 1,1 - 1,5 раза. Водночас в організмах тварин порівняно з літосферою менше Ca, Na, K - у кілька разів, Zn, Br, Mg, Al - в десятки, Pb, Cu, F, Fe, B - у сотні, Mn - у тисячі, Si, Ti, Al - у десятки тисяч.

Неоднорідність хімічного складу різних тваринних організмів пов'язана з неоднаковим споживанням ними хімічних елементів, біологічну роль яких визначає не стільки їх кількісний вміст в організмі, скільки ступінь активної участі у процесах створення органічної речовини. Організми акумулюють в основному 11 хімічних елементів: O, C, H, N, K, P, Mg, S, Li, Na. В. Гольдшмідт, а потім О.Ферсман констатували, що виникнення життя на Землі й подальше його існування неможливі без 17 хімічних елементів (біофілів): C, H, O, N, P, S, Si, I, B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu.

Відношення концентрації елементів в живій речовині до кларку О.Перельман назвав біофільністю елементів. Кларк елемента - це число, яке виражає середній вміст хімічного елемента у земній корі, гідросфері, Землі в цілому, космічних тілах тощо. Найбільша біофільність вуглецю – 7800, біофільність азоту – 160, водню – 70, кисню – 1,5, хлору – 1,3, фосфору – 0,75, сірки – 1.

Б.Полинов всі хімічні елементи залежно від їх ролі у живий речовині й біологічному кругообігу поділив на дві великі групи – органогени і домішки. До органогенів він відніс 21 елемент, які у свою чергу, поділив на абсолютні і спеціальні. Абсолютні органогени - це 8 життєво необхідних елементів, без яких неможливе існування життя в

жодній формі (O, H, C, N, Mg, K, P, S). Спеціальні органогени – 13 елементів необхідні багатьом, але не всім організмам (Si, Na, Ca, Fe, Si, F, Mn, Se, B, Zn, Cu, Br, I).

Зважаючи на зазначене, у підручнику розглядаються властивості біогенних елементів окремих груп Періодичної системи. Фактичні реакції сполук вибрані з урахуванням майбутньої спеціалізації.

s-ЕЛЕМЕНТИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

До s-елементів належать елементи з валентним s-підрівнем. Цей підрівень забудовується в атомів Гідрогену, Гелію та лужних металів, які становлять головну підгрупу I групи періодичної системи, а також в атомів елементів головної підгрупи II групи (Берилій, Магній) і лужноземельних металів (Кальцій, Стронцій, Барій, Радій). У цьому розділі розглянемо властивості Гідрогену.

ГІДРОГЕН

Гідроген – перший елемент періодичної системи. Це найлегший газ, його атом і молекула мають найпростішу будову. Саме атом гідрогену був використаний Н. Бором (1885-1962) як модель при створенні перших уявлень про будову атома, які в подальшому були розвинені в сучасну теорію будови атома. Гідроген важко віднести до певної групи періодичної системи. Його особливе положення в ній пов'язане з тим, що своєрідний перший період складається лише з двох елементів – гідрогену та гелію на відміну від наступних, які містять по вісім і більше елементів. Гідроген виявляє властивості елементів і першої, і сьомої груп. Це зумовлено тим, що, віддаючи один електрон, він стає подібним до металів першої групи періодичної системи, а приєднуючи електрон, – до неметалів сьомої групи. Саме тому гідроген у періодичній системі одночасно розміщують і в сьомій, і (в дужках) у першій групі або навпаки. Водночас є багато відмінностей його поведінки від елементів як першої, так і сьомої груп. Отже, гідроген – це елемент з особливими властивостями, які необхідно розглядати окремо. Однозначним є лише той факт, що в усіх своїх сполуках гідроген завжди поводить себе як одновалентний елемент.

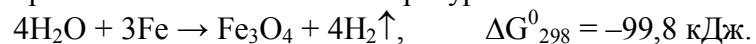
У земній корі, включаючи атмосферу, гідросферу й літосферу, його вміст становить 0,15 % (мас.) або 3,0 % за числом атомів (мольних часток у відсотках). Водночас він надзвичайно поширений у Всесвіті.

Спектральним аналізом доведено, що у фотосфері Сонця міститься близько 84 % гідрогену. Він є головним компонентом поверхневих речовин великих планет Сонячної системи – Юпітера, Сатурна, Урана, а також білих і блакитних зірок. Гідроген – це "космічне атомне паливо", джерело енергії Сонця і зірок. За оцінками поширеності елементів у Всесвіті, його вміст перевищує 70 % (мас.).

У вільному стані в природних умовах Землі гідроген (водень) майже не трапляється. Значні кількості (до 70 %) водню містяться у вулканічних газах, порівняно невеликі кількості водню утворюються під час розкладу органічних речовин, наприклад клітковини й білків, під дією деяких бактерій. Водень, маючи низьку хімічну активність, підіймається у високі шари атмосфери й може зовсім залишити нашу планету. Дуже розріджена атмосфера Землі на висотах понад 100 км складається переважно з водню, що перебуває здебільшого в атомарному стані й має в основному неземне походження. Під час досить частих вибухів на Сонці у космічний простір потрапляють колосальні маси водню і гелію, які з "космічним вітром" досягають нашої планети. Водень у ньому перебуває в атомарному стані й хімічно є дуже активним. Він повністю, ще у високих шарах атмосфери, реагує з киснем і потрапляє на Землю у вигляді води. Дослідженнями водних мас Землі доведено, що вони залишаються незмінними упродовж тривалої історії існування нашої планети. В організмі людини міститься близько 60 % води, тому зрозуміло, що вона є найціннішою речовиною і для людини, і для всього живого. У вигляді води та органічних сполук в організмі людини масою 70 кг міститься близько 7 кг (3500 моль) гідрогену. Вода займає більшу частину поверхні земної кулі, перебуваючи на ній у трьох агрегатних станах: твердому (крига полюсів та високогірні сніги), рідкому (океани, моря, ріки, озера тощо) і газоподібному (атмосферна волога, пара). Крім того, величезні маси води входять до складу мінералів і гірських порід. Гідроген є також компонентом речовин органічного походження, рослинного і тваринного світу, газу, нафти, горючих копалин.

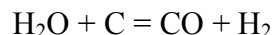
Сировинна база для добування водню практично невичерпна, тому, обсяги його одержання зумовлюються лише попитом та енергетичними можливостями. Розроблено кілька різних способів його добування у промисловості, причому відповідно до потреб використовують найдоцільніші і найдешевші з них. Переважна більшість способів добування водню ґрунтується на принципі його відновлення з хімічних сполук. Залізопаровий спосіб був розроблений у

1783 р. французьким хіміком А. Лавуазьє й історично є першим способом добування водню. Він полягає у відновленні гідрогену з водяної пари залізом за високої температури:



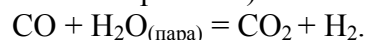
Хоча величина ΔG_{298}^0 процесу має від'ємне значення і, здавалося б, він може відбуватися і за звичайних умов, однак з достатньою швидкістю він відбувається лише за високої температури. Він досить довго залишався головним промисловим способом добування водню, але нині йому на зміну прийшли дешевші і зручніші способи.

За температури понад 1300 °С водяна пара взаємодіє з розжареним коксом з утворенням водяного газу, який є сумішшю водню з карбон (II) оксидом:



Водень відокремлюють від домішок (CO_2 , N_2 , CO) охолодженням одержаної газової суміші скрапленням повітрям за температури -200 °С. При цьому водень залишається у газоподібному стані, оскільки має значно нижчу температуру скраплення, а інші складові газової суміші переходять у рідкий стан. За цим способом добувають дуже чистий водень, який використовують у харчовій промисловості для гідрогенізації жирів.

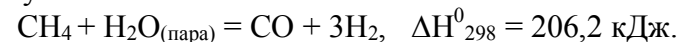
Найчастіше водяний газ разом з водяною парою за температури 400 °С пропускають над каталізатором (оксид феруму чи кобальту), внаслідок чого карбон (II) оксид взаємодіє з водою і перетворюється на вуглекислий газ (так звана конверсія CO):



Вуглекислий газ легко відокремлюють від водню пропусканням газової суміші крізь воду під тиском, а залишки CO поглинають аміачним розчином купрум (I) хлориду.

Коксовий газ утворюється під час високотемпературного процесу коксування кам'яного вугілля, яке разом із вуглецем містить значну кількість різноманітних вуглеводнів. За температури коксування відбувається розклад (піроліз) вуглеводнів і утворюється величезна кількість вільного водню. Коксовий газ містить (за об'ємом): 55 % водню, 25 % метану, 2 % етану, 4-6 % карбон (II) оксиду, 2 % вуглекислого газу і 10-12 % азоту. Слід зазначити, що чим вища температура прожарювання вугілля, тим більше утворюється водню і менше залишається вуглеводнів. За цим способом одержують величезні об'єми водню і використовують його для синтезу амоніаку. Для синтезу

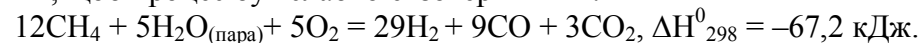
амоніаку і гідрування вугілля водень добувають також за реакцією високотемпературної (~ 1100 °С) взаємодії метану з водяною парою за сталого тиску:



Ця реакція ендотермічна і потребує затрат теплоти. Водень одержують, застосовуючи «внутрішнє» згоряння, для чого до суміші газів додають кисень, щоб частина метану згоріла:



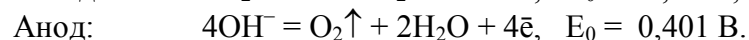
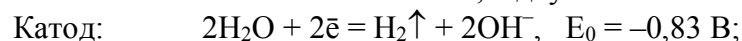
Співвідношення між компонентами реакційної суміші добирають таким, щоб процес був слабко екзотермічним:



Конверсією CO одержують додаткові кількості водню, а CO_2 відокремлюють, пропускаючи суміш газів під тиском крізь воду.

Конверсія метану відбувається за температури 800 °С та за наявності нікелевого каталізатора. Конверсія карбон (II) оксиду відбувається за температури 550 °С і наявності каталізатора, що містить активуючі домішки магнію чи хрому.

Вода має дуже низьку електропровідність, тому з метою зменшення енерговитрат у промисловості для проведення електролізу використовують лужні розчини. При цьому на електродах, які виготовляють із заліза або нікелю, відбуваються такі процеси:



Вода – дуже слабкий електроліт і слабко дисоціює на іони ($K_d = 1,8 \times 10^{-16}$), що зумовлює дуже низьку її електропровідність. Електропровідність води можна підвищити розчиненням у ній сильних електролітів – кислот, лугів або солей, які здатні забезпечити високу концентрацію носіїв електричного струму в розчинах. Розчини кислот зазвичай характеризуються вищою електропровідністю порівняно з розчинами лугів і, особливо, солей, але вони виявляють велику агресивність до матеріалів електродів – заліза і нікелю. З цієї причини у промисловості для електролізу води використовують тільки лужні розчини.

Вибір оптимальної концентрації лугів зумовлений залежністю питомої електропровідності розчинів від їхньої концентрації за різних температур. За температури 70 °С, яка є робочою температурою промислових електролізерів, максимальну електропровідність мають 22

%-й розчин NaOH і 32 %-й розчин KOH. У реальних процесах використовують 16-18%-й розчин NaOH і 25-29 %-й розчин KOH.

У лужних розчинах відсутні катіони, які могли б відновлюватися, тому єдиним продуктом, що утворюється на катоді, є водень. Побічною катодною реакцією є електрохімічне відновлення розчиненого у воді молекулярного кисню:



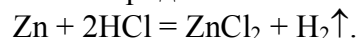
Проте її швидкість обмежена малою розчинністю кисню в лужних розчинах, особливо за підвищених температур. Тому на неї витрачається дуже мала частка струму, що подається на електролізер. На аноді побічні реакції відсутні. З цих причин електролізери завжди працюють з високим виходом за струмом (97-98 %).

Процес електрохімічного розкладу води енергомісткий. Теоретично для добування 1 м³ водню за нормальних умов потрібно затратити близько 2,8 кВт-год. електроенергії. Насправді ж її затрати майже вдвічі більші внаслідок перенапруги на електродах та омичного опору електроліту й діафрагми.

Водень, одержаний за цим способом, дуже чистий, тому його застосовують для гідрогенізації жирів, а також в інших процесах каталітичного гідрування. За цим способом у промисловості добувають близько 20 % усієї кількості водню.

Інші способи добування водню з води мають лабораторне значення, оскільки їх використовують за умов, коли потрібні невеликі його об'єми.

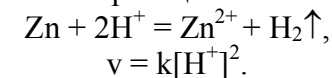
Взаємодія деяких металів з розчинами кислот - це реакції найпростіші для лабораторного добування водню. Прикладом є взаємодія цинку з розчином хлоридної кислоти:



Водень за цим способом добувають в апараті Кіппа, у середню кулю якого завантажують гранульований цинк. Для очищення водень пропускають крізь підкислений розчин KMnO₄ або K₂Cr₂O₇, а для висушування – крізь концентровану H₂SO₄.

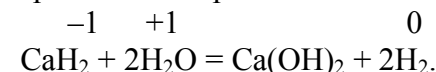
Чистий цинк досить повільно реагує з кислотою, тому для прискорення реакції до кислоти додають кілька крапель розчину купрум (II) сульфату. Мідь виділяється на поверхні цинку й утворює з ним електрохімічну контактну пару, що прискорює реакцію. Якщо цинк недостатньо чистий, то разом з воднем виділятимуться газоподібні арсин AsH₃, фосфін PH₃, які забруднюють водень і надають йому

різкого неприємного запаху. У разі добування водню за цим способом застосовують розчини сильних кислот (крім нітратної), з високою концентрацією іонів гідрогену, оскільки саме великим вмістом останніх зумовлюється швидкість таких реакцій:



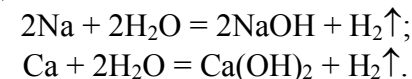
Для одержання 1 м³ водню за таким способом потрібно 2,9 кг цинку або 2,5 кг заліза.

Взаємодія кальцій гідриду з водою належить до окисно-відновних реакцій диспропорціонування, оскільки відновником катіона гідрогену виступає негативно заряджений гідрид-іон H⁻:



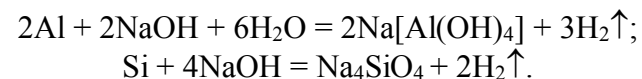
Для добування 1 м³ гідрогену за цією реакцією потрібно всього 0,94 кг кальцій гідриду CaH₂. Ще менше, всього 0,357 кг літій гідриду під час взаємодії з водою утворюють 1 м³ водню. З цієї причини його застосовують у рятувальних жилетах пілотів морської авіації.

Взаємодію лужних і лужноземельних металів із водою можна подати такими реакціями:



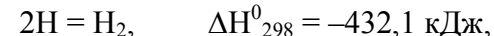
Оскільки натрій надзвичайно енергійно взаємодіє з водою, то його вводять у реакцію у вигляді амальгами натрію, яка реагує спокійніше. Цей спосіб добування водню використовують для відновлення в момент його виділення.

Взаємодію алюмінію або силіцію з їдкими лугами описують такі реакції:



Для добування 1 м³ гідрогену за цими способами потрібно 0,81 кг алюмінію або 0,63 кг силіцію, тому останній спосіб економічніший.

Газоподібний водень складається з двохатомних молекул H₂. Він безбарвний і не має запаху. Утворення молекул водню з атомів супроводжується виділенням великої кількості теплоти:



що є свідченням великої енергії зв'язку H–H і значної стійкості цієї молекули. Атомізація молекулярного водню відбувається під час пропускання крізь нього електричного розряду.

Атомарний водень утворюється в трубці, різниця потенціалів між двома алюмінієвими електродами становить близько 3000-4000 В за сили струму близько 0,4 А. У трубці міститься речовина, яка піддається дії атомів водню; справа – електролізер та U-подібна трубка, що міститься в середовищі, яке охолоджується, і призначена для виморожування домішок гідрогену. Продукти реакції конденсуються в посудині, яка також охолоджується.

Атомарний водень можна одержати і термічно – нагріванням водню розжареною електричним струмом вольфрамовою (платиновою) ниткою або пропусканням струменя водню крізь зону вольтової дуги.

У разі зіткнення двох атомів водню в газовому середовищі за високої температури вони розлітаються, як бильярдні кулі, і молекула не утворюється. Це пояснюється тим, що енергія двох атомів водню перевищує енергію дисоціації молекули H_2 . За умови відведення надлишку енергії у момент зіткнення атомів водню відбувається їх взаємодія (рекомбінація). Цей надлишок енергії можна відвести за допомогою будь-якого твердого тіла (часточок домішок або поверхні металу), яке за цих умов нагріватиметься. На цьому явищі ґрунтується дія так званого атомного пальника. Потік молекул водню проходить крізь зону вольтової дуги і потрапляє на місце нагрівання (наприклад, місце зварювання двох шматків металу), захищене середовищем водню від контакту із зовнішнім середовищем. Метал нагрівається до дуже високих температур (близько 4000 °C) за рахунок рекомбінації атомів водню на його поверхні.

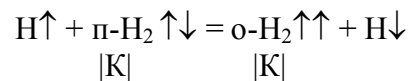
Молекула водню має дуже малі розміри: між'ядерна відстань у ній становить 74 пм. Це зумовлює той факт, що за звичайної температури і не дуже високого тиску водень поводить себе майже як ідеальний газ, підпорядковується законам Бойля–Маріотта і Гей-Люссака, а отже, і рівнянню газового стану $pV=nRT$. Оскільки малі молекули водню не здатні до значної деформації, то між ними не виникають помітні сили взаємодії. Наслідком цього є надзвичайно низька температура кипіння водню, яка становить лише $-252,8$ °C (20,4 K). У разі самочинного випаровування безбарвного рідкого водню за рахунок вбирання власної теплоти він кристалізується з утворенням прозорих світло-блакитних кристалів, які мають гексагональну щільну упаковку з молекулярною кристалічною ґраткою. Температура кристалізації рідкого водню становить $-257,3$ °C (15,9 K).

Молекулярний водень дуже погано розчиняється у воді та інших розчинниках. За температури 18 °C його розчинність становить 1,85 об'єму в 100 об'ємах води.

Водень – найлегший з відомих газів: маса 1 м³ гідрогену становить 0,09 кг (для порівняння: 1 м³ гелію вдвічі важчий). Молекули водню мають великі рухливість і проникну здатність, що пояснює значну теплопровідність водню, яка перевищує теплопровідність повітря більш як у 7 разів. Цю властивість водню використовують для заповнення простору всередині електрогенераторів для прискорення охолодження ротора, який обертається з великою швидкістю, і зменшення його опору під час обертання.

Водень легко дифундує крізь різні перетинки. За високої температури він проникає навіть крізь кварц. Пропусканням його крізь тонкі металічні пластинки (фільтри) можна одержати водень практично абсолютного ступеня чистоти. У багатьох металах водень розчиняється з утворенням твердих розчинів вкорінення. Найяскравішим прикладом цього є розчинення водню в паладії. Один об'єм паладію розчиняє до 700 об'ємів водню, що врешті-решт призводить до розтріскування паладію. Обчислено, що розчинений у паладії водень створює в ньому такий тиск, за якого за звичайних умов він перебував би у рідкому стані.

Спіни ядер атомів у молекулі водню можуть бути напрямлені в один бік $\uparrow\uparrow$ (паралельні спіни) або в протилежні сторони $\uparrow\downarrow$ (антипаралельні спіни). Запас енергії в молекулах, що мають різні взаємні орієнтації спінів, різний, тому хімічні й фізичні властивості молекул цих двох типів також відрізняються. Водень, молекули якого мають паралельні ядерні спіни, називають ортоводнем (o- H_2); водень, який характеризується антипаралельними спінами, називають параводнем (p- H_2). За звичайних умов водень містить три частини ортоформи та одну параформи, але за низьких температур відносний вміст параводню зростає і за -253 °C можна отримати практично чистий параводень. Орто- і параформи водню можуть переходити одна в одну під впливом парамагнітних іонів металів і молекул O_2 , NO , NO_2 , V_2O_5 та ін. Орто- і параперетворення водню виявилися дуже зручним засобом для дослідження механізму реакцій, передусім каталітичних. Так, якщо каталізатор прискорює це перетворення, то можна припустити, що водень на поверхні каталізатора (К) перебуває в атомарній формі. У цьому разі можлива реакція:



Такий механізм є типовим для реакцій, які відбуваються за підвищеної температури. За низьких температур під впливом парамагнітних каталізаторів орто- і параперетворення зумовлюються змінною орієнтацією спіну в неоднорідному полі парамагнітної частинки.

Природний водень складається з трьох нуклідів: протію, дейтерію і тритію. Вміст дейтерію становить близько 0,02 % (об.) порівняно з протієм і мало впливає на фізичні властивості водню. Тритій є радіоактивним нуклідом з періодом піврозпаду 12,5 року і в природному водні відсутній. Маса дейтерію дорівнює 2,01474, тобто вдвічі перевищує масу атома протію. Деякі властивості цих нуклідів наведено нижче:

Властивість	Протій	Дейтерій
Температура кипіння, К	20,39	23,57
Температура плавлення, К (у потрійній точці)	13,96	18,72
Теплота випаровування, Дж/моль (за тиску 25,9 кПа)	922,7	1269,6

Атоми гідрогену в молекулі протію коливаються з високою швидкістю – близько $1,32 \times 10^{14}$ коливань за секунду ($4405,3 \text{ см}^{-1}$). Частота коливань атомів у молекулі дейтерію менша ($3118,8 \text{ см}^{-1}$), ще повільніше коливаються атоми в молекулі тритію ($2446,5 \text{ см}^{-1}$). З погляду хімічної кінетики протій і дейтерій нерівноцінні. Дейтерій зазвичай реагує повільніше від протію, хоча відомі деякі реакції (наприклад, утворення амоніаку з водню та азоту за наявності пари ртуті), швидкість яких зростає в разі заміни протію на дейтерій.

Атом гідрогену в основному стані має електронну конфігурацію $1s^1$, яка є найпростішою. Наявність тільки одного валентного електрона на одній валентній орбіталі відповідає його здатності в усіх сполуках бути одновалентним. Сполуки, число яких у гідрогену найбільше порівняно з іншими елементами, можуть утворюватися з виникненням ковалентного зв'язку, коли спільна електронна пара з атомом якогось неметалу певною мірою зміщується у бік більш електронегативного елемента. Можуть також утворюватись іонні сполуки з найактивнішими

металами – лужними, лужноземельними, а також лантаноїдами, з якими гідроген, приєднуючи електрон, перетворюється на однозарядний негативний іон. Із d-металами він утворює металоподібні сполуки, в яких електрони гідрогену залучаються до спільної системи металічного зв'язку.

Гідрогенові сполуки мають низку цікавих особливостей та аномалій, пов'язаних, зокрема, з утворенням водневого зв'язку, донорно-акцепторними взаємодіями, трицентровим зв'язком тощо. Високий потенціал іонізації ($13,6 \text{ eV}$) і низька спорідненість до електрона ($0,715 \text{ eV}$) свідчать про порівняно невелику хімічну активність цього елемента. У хімічних реакціях гідроген поводить себе як неметал. Його електронегативність становить 2,1. У сполуках з найтиповішими неметалами його атом поляризований позитивно й, отже, йому відповідає ступінь окиснення +1. У сполуках з металами та слабо електронегативними неметалами атом гідрогену поляризований негативно і має ступінь окиснення –1.

Сполуки гідрогену з іншими елементами називають просто водневими (гідрогеновими) сполуками, або оводнями. У межах оводнів, утворених елементами однієї групи періодичної системи, існують як такі, в яких атом гідрогену поляризований позитивно і йому відповідає ступінь, окиснення +1, так і такі, в яких він поляризований негативно і має ступінь окиснення –1. Оскільки ступінь окиснення – це умовний заряд, формальна величина, можна вважати, що у сполуках з неметалами гідроген має ступінь окиснення +1, а з металами –1. За такого підходу дещо спрощується якісна картина зіставлення подібних за складом хімічних сполук. Можливі ступені окиснення гідрогену та його найхарактерніші сполуки можна подати такою схемою:

+1: НГ (Г= F, Cl, Br, I); H_2X (X=O, S, Se, Te); XH_3 (X= N, P, As, Sb); XH_4 (X=C, Si, Ge, Sn), кислоти, основи
 0: H_2
 -1: НМе (Ме=Li, Na, K), H_2Me (Ме= Ca, Sr, Ba), H_3Me (Ме=Al, La)

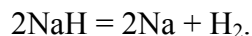
У реакціях з найактивнішими металами молекулярний водень поводить себе як окисник, відновлюючись, приєднує електрон і перетворюється на негативно заряджений гідрид-іон H^- , який разом із катіоном металу утворює кристалічну іонну солеподібну сполуку. Слід зазначити, що окиснювальна функція для водню малохарактерна. Гідриди металів утворюються під час нагрівання реагентів:



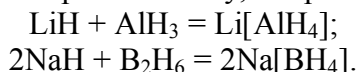
Найстійкішим до нагрівання в інертному середовищі серед гідридів лужних металів є LiH, що видно з порівняння наведених нижче значень теплот їх утворення:

Гідрид	LiH	NaH	KH
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	90,4	53,6	41,0

Для s-елементів другої групи періодичної системи не спостерігається закономірної зміни стійкості гідридів. Від берилію до кальцію їх стійкість наростає, а далі зменшується у напрямку до барію. Взагалі ж гідриди порівняно легко розщеплюються під час нагрівання на метал і водень:

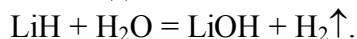


Гідрид-іон H^- порівняно з атомом H гідрогену має дуже великі розміри, його іонний радіус (136 пм) перевищує іонний радіус флуору (133 пм). Електронна пара гідрид-іона в гідридах металів слабо стабілізована і легко руйнується, але інколи вона може брати участь в утворенні донорно-акцепторного зв'язку, наприклад:

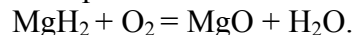


Добуті комплексні гідриди також нестійкі. Гідрид $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ широко застосовують в органічній хімії як один з найактивніших гідрувальних агентів.

Гідриди надзвичайно чутливі до вологи і швидко руйнуються за її наявності. Це зумовлено дуже сильно вираженими відновними властивостями гідрид-іонів. За величиною стандартного електродного потенціалу ($E_0 = -2,34$ В) гідрид-іон розміщений серед таких найактивніших відновників, як лужні та лужноземельні метали, тому гідриди легко взаємодіють з водою:

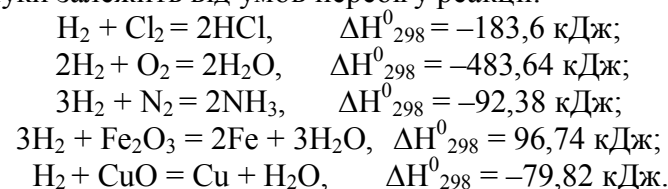


Ще легше, з вибухом, вони взаємодіють із кислотами. Деякі з гідридів займаються на повітрі:



Найхарактернішими для водню є відновні властивості. Вони виявляються переважно відносно металів і деяких оксидів. Молекулярний водень за звичайних умов малоактивний. Лише зі фтором за будь-яких умов він взаємодіє з вибухом. Швидкість реакції взаємодії фтору з воднем значною мірою залежить від матеріалу, з якого виготовлена посудина, де відбувається реакція. У магнієвій

посудині на холоді й у темряві водень і фтор не взаємодіють. Із хлором водень взаємодіє при освітленні, з киснем – при нагріванні. Він реагує також із бромом, сіркою, йодом, селеном і телуrom. З азотом гідроген реагує лише за нагрівання, високого тиску і наявності каталізатора з утворенням амоніаку. Аналогічно він реагує і з вуглецем з утворенням вуглеводнів. Безліч найрізноманітніших органічних сполук утворюється під час взаємодії водню з карбон (II) оксидом. У цьому разі утворення певної сполуки залежить від умов перебігу реакції:



У водному розчині відновні властивості газоподібного молекулярного водню виражені слабо. Саме тому його легко очистити від домішок газів (H_2S , PH_3 , AsH_3) пропусканням крізь підкислені розчини калій перманганату або дихромату.

Відновні властивості атомарного водню або водню в момент виділення виражені сильніше. Вже за звичайної температури він відновлює деякі оксиди (CuO , PbO , HgO , Ag_2O , Bi_2O_3), сульфідів та галогенідів. Такий водень утворюється під час пропускання газоподібного молекулярного водню крізь електричну дугу, виділяється з розчинів на поверхні металів у разі взаємодії їх з кислотами або амальгами натрію з водою, а також на катоді під час електролізу водних розчинів електролітів. Атомарний водень може існувати дуже короткий час (0,3-0,5 с), але й цього часу достатньо, щоб взаємодія з реагентом відбулася. Так, якщо в розчин сульфатної кислоти вмістити кілька шматочків металічного цинку, а потім додати розчин калій перманганату, то активний атомарний водень відновлюватиме перманганат, і розчин швидко знебарвиться. Водночас пропускання молекулярного водню крізь підкислений розчин калій перманганату не призводить до відновлення останнього, тому колір розчину не змінюється. Взагалі хімічна активність атомарного водню настільки висока, що він здатний взаємодіяти із сіркою та азотом уже за звичайної температури. Швидкість реакцій, що відбуваються за участю водню визначається його станом. Наприклад, процес взаємодії купрум (II) оксиду CuO з атомарним воднем відбувається з великою швидкістю за звичайних умов, а з молекулярним воднем за аналогічних умов ця

реакція йде надзвичайно повільно, достатню швидкість вона має лише в разі нагрівання.

Умовно водневі сполуки елементів поділяють на наведені нижче групи. Гідриди сольової природи тверді, утворюються найактивнішими металами (лужними, лужноземельними, лантаноїдами) під час безпосередньої взаємодії з воднем. Вони легко руйнуються водою з виділенням водню й утворенням лугу. Полімерні гідриди (наприклад, $(\text{AlH}_3)_x$, $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{GaH}_3)_n$ та ін.) у разі безпосередньої взаємодії елементів не утворюються, їх можна добути лише непрямим шляхом. Вони бувають твердими (наприклад, $(\text{AlH}_3)_x$, $(\text{ZnH}_2)_4$, $(\text{GaH}_3)_n$ та ін.) і рідкими (Ga_2H_6). Водою вони руйнуються з виділенням водню та осаду гідроксиду, а також здатні до утворення гідридних комплексів. Гідриди d-елементів тверді, металоподібні, часто не мають певного стехіометричного складу (NbH , TiH_{1-2}), водою не розкладаються. Водневі сполуки бору і р-елементів IV групи леткі, утворюються лише непрямим шляхом. Сполуки карбону водою не розкладаються, відщеплюють водень тільки за високої температури. Бінарні водневі сполуки з рештою елементів цієї групи розкладаються водою подібно до полімерних гідридів. Водневі сполуки р-елементів V групи леткі, їх можна добути переважно непрямим шляхом. Ці сполуки, а також їхні органічні похідні з кислотами утворюють солі типу амонійних. Водневі сполуки р-елементів VI та VII груп леткі, утворюються під час безпосередньої взаємодії елементів, їхні водні розчини є кислотами. Спільним для всіх типів водневих сполук є зменшення термічної стійкості аналогічних за складом речовин у групі згори вниз. У цьому самому напрямку зменшується стійкість до води і зростає їхня відновна здатність.

Найпоширенішою в природі й найважливішою для людини сполукою водню є вода. Вода вкриває 3/4 поверхні земної кулі. Загальна кількість води на Землі становить близько 1500 млн км^3 ($1,45 \times 10^{18} \text{ м}^3$), або 1/4500 маси земної кулі. З води зародилося життя на Землі, вода його розвиває і підтримує. Водні ресурси земної кулі складаються з води морів та океанів (1350 млн. км^3) мінералізацією близько 35 г/л; води полярних льодовиків (30–50 млн. км^3) прісної, але недоступної для використання; води річок та озер (0,4 млн. км^3) прісної і доступної для використання; підземної води, яка залягає до глибини 800 м (4 млн. км^3) та до 1600 м (4 млн. км^3) прісної або мінералізованої.

Вода є надзвичайно важливою технологічною речовиною. Жодне виробництво не обходиться без використання величезних мас води.

Наприклад, для добування 1 т заліза використовують 300 т води. Загальні витрати чистої води в Україні становлять близько 0,01 км^3 щодоби. Це стільки, скільки її є приблизно в двох кілометрах течії Дніпра. Найкращою для споживання людиною є вода глибоких артезіанських свердловин. Вона чиста, достатньо мінералізована і містить переважно потрібні людині розчинені солі. Прийнятною є очищена вода річок. Очищення річкової води – це складний технологічний процес, який включає фільтрування та обробку спеціальними речовинами (хлором, озоном) для знешкодження шкідливих бактерій, що містяться в ній. Іноді воду додатково опромінюють ультрафіолетовим світлом. Для вилучення розчинених солей воду переганяють або дистилюють.

Вода має надзвичайно активний глобальний колообіг: за рік тільки на суходіл випадає $1,25 \times 10^{14} \text{ т}$ опадів у вигляді дощів і снігу. $\frac{3}{4}$ цієї води ($9 \times 10^{13} \text{ т}$) випаровується, $\frac{1}{4}$ ($3 \times 10^{13} \text{ т}$) води за рік утворюють річкові стоки в моря і океани. Потоки води переносять значні маси неорганічних і органічних речовин. Атмосферні опади, особливо рясні сезонні опади і паводки, виносять продукти ерозії ґрунту, добрива, органічні речовини ґрунту. Ґрунтові і підземні води перносять великі кількості розчинних солей і, за сприятливих умов, утворюють скупчення карбонатів, евапоритів тощо. З атмосферними опадами на суходіл випадають мінеральні солі і пил, принесені вітром здалеку. Вода – один із головних факторів метаморфізму, зміни мінеральних і ґрунтових покривів Землі. Вода, яка вміщує катіони H_3O^+ , що утворюються при дисоціації карбонатної і інших кислот, приймає участь у перетворенні первинних вивержених порід літосфери у вторинні, зокрема глинисті, ґрунтоутвірні.

Як з фізичного, так і з хімічного поглядів, вода є однією з найскладніших речовин, яку до того ж дуже важко виділити в чистому вигляді. Чиста вода – прозора, рухома, безбарвна за звичайних умов рідина, яка не має ні запаху, ні смаку. Вона складається з кутових молекул H_2O , кут між двома зв'язками H–O, становить $104,5^\circ$.

Молекули води полярні (диполі). Дипольний момент $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,64 \times 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ (1,84 D). У конденсованому стані (рідкому або твердому) вода значною мірою асоційована, кожна її молекула утворює із сусідніми по два міжмолекулярні водневі зв'язки, тому в просторі кожен атом кисню оточений чотирма найближчими атомами водню – двома "своїми", з коротшими зв'язками, і двома "чужими", з

довшими зв'язками. Водневі зв'язки між молекулами води набагато міцніші порівняно з іншими подібними речовинами. Навіть у "холодній" парі вода перебуває у досить асоційованому стані. В органічних розчинниках її молекули димеризовані (H₂O)₂.

Будова рідкої води остаточно ще не з'ясована. Рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що молекули води у рідині розміщені так, що між ними утворюються порожнини, не зайняті молекулами канали мікроскопічних розмірів. Внаслідок теплового руху ці фрагменти весь час розпадаються, перегруповуються й утворюються знову. Окремі молекули, які в даний момент не беруть участі в утворенні водневих зв'язків, потрапляють до цих каналів і набувають більшої рухливості, ніж інші. Це свідчить про те, що в рідкій воді не всі молекули відіграють однакову роль: одні – потрапляють до порожнин, інші – займають місця у "стінках" порожнин. Внаслідок цього вода набуває різних аномальних властивостей. Під час охолодження води розміри асоціатів збільшуються, але водночас порожнини заповнюються, оскільки уповільнюється рух молекул, зростає густина води. За температури 4 °С (точніше, 3,98 °С) вода має найбільшу густину, яка умовно прийнята за одиницю густини 1 г/см³. У разі охолодження води до температури 0 °С утворюються восьмимолекулярні асоціати. Такі агрегати з 8 молекул уже мають виражену "кригову" структуру. Порожнини вивільнюються, й об'єм рідини збільшується. В упорядкованій кристалічній структурі льоду кожна молекула води тетраедрично оточена чотирма іншими сусідніми молекулами. У результаті утворюється ажурна гексагональна кристалічна ґратка (типу тридиміту), в якій є порівняно великі порожнини діаметром 520-690 пм. Здатність води розширюватись під час кристалізації треба завжди брати до уваги в практичній діяльності, оскільки при цьому створюються значні тиски, і ємкості, в яких вона перебуває, можуть легко зруйнуватись. За рахунок цього вода, зокрема, руйнує камінь, шляхове покриття.

Отже, розширення води під час замерзання пов'язане з тим, що в разі нерегулярного розміщення в просторі молекули у рідкій воді займають менший об'єм порівняно з цілком регулярною орієнтацією в разі утворення кристалічної структури. Наслідком збільшення об'єму води під час кристалізації, згідно з принципом Ле Шательє, є зниження температури кристалізації при підвищенні зовнішнього тиску. За високих тисків можуть утворюватись інші форми льоду з більшою густиною. Звичайний лід існує до тиску 200 МПа. За тиску понад 220

МПа утворюється лід III густиною 1,5 г/см³. Такий лід тоне у воді. В разі охолодження до температури -50 °С і за тиску 300 МПа утворюється лід II, який має ще більшу густину, ніж лід III. За тиску 500 МПа можна добути лід V. Він тоне у воді і не тоне за температури 0 °С. За тиску 2000 МПа існує лід VI. Він плавиться під зазначеним тиском за температури 80 °С. Нарешті, за тиску 4000 МПа утворюється лід VII, густина якого ще вища, а температура плавлення за таких умов становить 175 °С. У природі такі різновиди льоду не виявлено.

Електропровідність води залежить від ступеня її очищення. Теоретичне значення цього параметра за температури 20-25 °С становить $3,8 \times 10^{-6}$ См/м (Сименс/метр). Найчистішу воду зі значенням електропровідності $\sigma = 4,3 \times 10^{-6}$ См/м одержав у 1894 р. німецький хімік Ф. Ф. Г. Кольрауш (1840-1910) шляхом 42-разової вакуумної перегонки в спеціальній апаратурі. Електропровідність звичайної дистильованої води внаслідок вбирання нею вуглекислого газу з повітря та утворення іонів H⁺ і HCO₃⁻ дорівнює $(80-100) \times 10^{-6}$ См/м (так звана рівноважна вода).

Вода має високу теплоємність. Теплоємність речовини визначають за зміною температури речовини в разі поглинання нею певної кількості теплоти. Якщо до кількох різних речовин підвести однакову кількість теплоти, то більше нагріється та з них, яка має меншу теплоємність. Теплоємність речовини у розрахунку на одиницю її маси називають питомою теплоємністю. Якщо останню виразити як відношення теплоємності речовини до теплоємності еквівалентної маси води за температури 15 °С, то дістанемо безрозмірне значення відносної теплоємності:

Речовина	H ₂ O(р.)	H ₂ O(г.)	Al(т.)	Fe(т.)	C(т.)	Hg(т.)	CaCO ₃ (т.)	MgO(т.)	HgS(т.)
Відносна теплоємність	1	0,485	0,212	0,11	0,17	0,033	0,2	0,21	0,05

Кількістю теплоти, що виділяється під час охолодження 1 м³ води на 1 °С, можна нагріти 1000 м³ повітря на 3 °С. Цей процес відбувається в природі, коли настає холодна пора. Нагріта влітку вода океанів і морів, поступово охолоджуючись, нагріває величезні об'єми повітря і перешкоджає різкому зниженню температури. За відсутності у воді цієї властивості клімат Землі був би вкрай несприятливим для життя людини.

Вода має надзвичайно високу приховану теплоту плавлення. Щоб розтопити 1 кг льоду необхідно затратити 332,4 кДж енергії (це вдвічі більше за приховану теплоту плавлення сталі і в 15 разів більше за приховану теплоту плавлення свинцю). Завдяки цьому щедre весняне тепло повільно зігріває землю, не спричиняє катастрофічних повеней. Нарешті, вода характеризується надзвичайно високою теплотою випаровування (кількість теплоти, необхідна для повного випаровування 1 г речовини). За температури 100 °С теплота випаровування води становить 2,225 кДж/г, за 25 °С – 2,44 кДж/г. Отже, щоб випарувати 1 л води, потрібно затратити понад 2000 кДж енергії. Величезне значення теплоти випаровування води зумовлює її високу температуру кипіння, оскільки лише за температури 100 °С пружність водяної пари досягає атмосферного тиску, і вода починає кипіти.

Завдяки високим значенням теплоємності води, прихованої теплоти плавлення льоду та дуже високому значенню теплоти випаровування, які пов'язані з великими витратами теплоти на руйнування асоційованої структури води, вона є регулятором клімату на Землі. Найбільш помірний клімат спостерігається поблизу великих водних басейнів – на берегах морів і океанів. Влітку моря послаблюють спеку, бо вода повільно нагрівається. Багато теплоти витрачається на випаровування води. Краплі дощу, пронизуючи повітря, вбирають його теплоту й охолоджують атмосферу. Багато теплоти вбирається при таненні вічних снігів і льодовиків. Взимку, навпаки, атмосфера нагрівається за рахунок замерзання великих мас води, й особливо, коли кристалізація води відбувається в повітряному просторі, – йде сніг. Вода є прекрасним розчинником багатьох неорганічних та органічних речовин. При цьому розчинність газів, рідин і твердих речовин великою мірою залежить від їхньої природи. Майже всі гази, які складаються з полярних молекул, добре розчиняються у воді. Розчинність газів зростає зі збільшенням їх тиску та зниженням температури. Неполарні гази у воді розчиняються погано, але розчинність кисню, молекули якого парамагнітні, вища, ніж розчинність азоту, хоча парціальний тиск атмосферного азоту вчетверо вищий, ніж кисню. Справді, розчинність кисню в 1 об'ємі води за температури 0 °С становить 0,0491 об'єму, а за 20 °С – 0,0311 об'єму, тоді як розчинність азоту в 1 об'ємі води за 0 °С досягає лише 0,0236 об'єму. Розчинений у воді кисень відіграє вирішальну роль у житті всіх гідробіонтів.

Розчинність у воді рідин в основному залежить від характеру молекул, з яких вони складаються. Полярні рідини зазвичай добре

розчиняються у воді. З неорганічних солей добре розчиняються у воді нітрати, переважна більшість хлоридів і сульфатів, тому в природній прісній воді завжди є аніони Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- та катіони Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . У морській воді найбільше міститься натрій хлориду, а в аналітичних кількостях містяться ще близько 60 хімічних елементів. Деякі вчені вважають, що у морській воді присутні всі стійкі елементи. Вода є ідеальним середовищем (розчинником) для перебігу різноманітних хімічних реакцій. Часто вона виявляє каталітичну дію. Деякі фізичні сталі води наведено нижче:

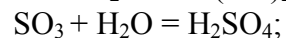
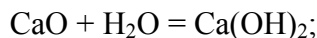
Температура замерзання (за тиску 101,3 кПа)	0,00 °С (273,16 К)
Температура кипіння (за тиску 101,3 кПа)	100,0 °С (373,16 К)
Густина льоду (за температури 0 °С і тиску 101,3 кПа)	0,9168 г/см ³
Густина води (г/см ³) за температури, °С	
0 3,98 20 25 0,99986 1,000000 0,998230	0,997071
Критична температура	647,26 К
Критичний тиск	22,15 МПа
Молярна теплоємність C_p	34,81 Дж
Теплота плавлення льоду	5,98 кДж/моль
Молярне підвищення температури кипіння	0,513
Дипольний момент молекули води	$0,64 \times 10^{-29}$ Кл · м
Міжядерна відстань О–Н	95,8 пм
Уявний радіус у кристалах молекул H_2O	170 пм
Енергія, дисоціації $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	492 кДж/моль
Енергія дисоціації $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^+$	420,9 кДж/моль

Відносно нагрівання, вода є досить стійкою сполукою. Вона практично не розкладається під час нагрівання до температури 1200 °С, і тільки за вищих температур термічно дисоціює на атом Н і групу –ОН. За температури 5000 °С вода розкладається з вибухом. Відносно різноманітних хімічних сполук вода поводить себе як досить активний реагент. Вона може реагувати з речовинами як неорганічного, так і органічного походження. Під час взаємодії з ними вона може руйнуватися або залишатися незмінною.

Найхарактернішими для води є хімічні реакції, наведені нижче.

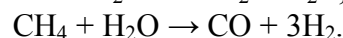
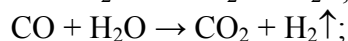
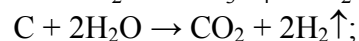
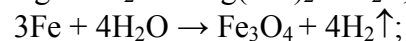
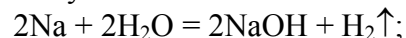
1. Приєднання основних та кислотних оксидів з утворенням основ і кислот:



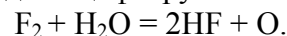


2. Приєднання до основ, кислот і солей з утворенням кристалогідратів, наприклад: $\text{KOH} \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

3. Окиснення за рахунок гідрогену в ступені окиснення +1 сильних відновників за звичайних умов або за високої температури:



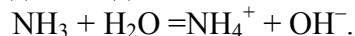
4. Відновлення за рахунок кисню в ступені окиснення -2. Наприклад, водяна пара горить у середовищі фтору:



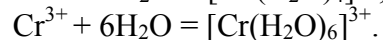
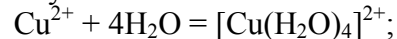
5. Участь у донорно-акцепторних взаємодіях. За рахунок донорних властивостей атома кисню, який має дві неподілені пари електронів, вода часто відіграє роль ліганда в реакціях комплексоутворення. Вона може бути і донором протона, тому в кислотно-основних перетвореннях відіграє роль амфоліту:



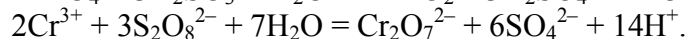
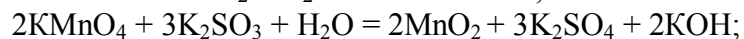
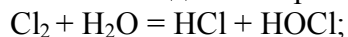
Згідно з протонною теорією кислот і основ Й. Н. Бренстеда (1879-1947) в цій реакції вода є основою. Відносно електролітів, здатних приєднувати протон, вода поводить себе як кислота, наприклад:



Вона утворює велику кількість аквакомплексів:



Вода може не лише створювати середовище, а й бути безпосереднім учасником окисно-відновних реакцій:



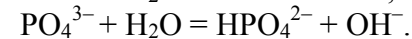
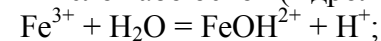
Чиста вода є дуже слабким електролітом і майже не проводить електричний струм. Іонний добуток води за температури 22 °C відповідає стану рівноваги:



і дорівнює

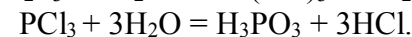
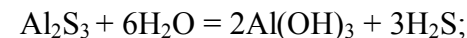
$$K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

У водних розчинах зазначену рівновагу дисоціації можна зміщувати у той чи інший бік не лише розчиненням у воді кислот чи лугів, а й солей слабких кислот або основ (гідроліз солей):



Внаслідок цих реакцій змінюється концентрація протонів або гідроксид-іонів.

Відомо багато сполук, які повністю розкладаються водою, наприклад:



Сполуку D_2O (дейтерій оксид) називають важкою водою. Вперше її одержали у 1933 р. американські хіміки Г. Н. Льюїс (1875-1946) та Ф. Г. Спеддінг (1902-1989) електролізом лужного розчину. Вміст її у морській воді становить близько 0,018 %, тому для добування 1 кг важкої води необхідно розкласти 170 т звичайної води. Одержують D_2O електролізом звичайної води (іони дейтерію розряджаються повільніше, ніж іони протію), фракційною дистиляцією рідкого водню та іншими методами. Температура її плавлення становить 3,8 °C, густина – 1,104 г/см³, температура кипіння 101,43 °C, іонний добуток – $0,2 \times 10^{-14}$. Важка вода отруйна. Її хімічні властивості подібні до властивостей звичайної, тільки біологічні процеси у важкій воді відбуваються повільніше. Загальна маса тритієвої води у земних водах 13-20 кг. Приблизно на кожні 5000-9000 молекул звичайної води припадає одна молекула важкої. Виробляють важку воду у великих кількостях. Її широко використовують в атомній енергетиці. В ядерних реакторах її застосовують для уповільнення нейтронів.

Водень і воду використовують дуже широко. Водень у величезних кількостях застосовують для синтезу амоніаку та різноманітних органічних речовин. Часто його використовують для відновлення оксидів металів. Воду широко застосовують у побуті, промисловості та сільському господарстві. Немає жодного виробництва, в якому не застосовувалась би вода, тому вона є надзвичайно цінною речовиною, до якої треба дуже дбайливо ставитися.

Контрольні питання і задачі

1. Які хімічні властивості Гідрогену дозволяють відносити його і до ІА, і до VIIA підгруп періодичної системи?

2. Користуючись уявленнями методів валентних зв'язків і молекулярних орбіталей, пояснити, чому молекула водню складається із двох, а не із трьох атомів.
3. Дайте коротку характеристику фізичним і хімічним властивостям водню. Як добувають його в промисловості і лабораторії?
4. Як пояснити можливість водню проявляти не тільки відновні, але і окисні властивості? Приведіть приклади відповідних реакцій.
5. Покажіть донорні і акцепторні властивості двох іонів H^+ і H^- на прикладі взаємодії з NH_3 і BH_3 .
6. Чи можливе для атома водню утворення іонних зв'язків, якщо значення його енергії іонізації складає 13,6 еВ? Яким типом зв'язку характеризуються сполуки водню з найбільш електронегативними елементами – фтором і киснем? До утворення якого вторинного зв'язку схильний атом водню в цих сполуках?
7. Приведіть приклади утворення зовнішнього і внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Як він впливає на властивості речовин? Покажіть це на прикладі води і фтористого водню.
8. Які хімічні і фізичні властивості води сприяють існуванню гідробіонтів?
9. Чому на Землі водень рідко трапляється у вільному стані?
10. Назвіть ізотопи Гідрогену і покажіть відмінність у будові їхніх ядер. Якому відношенню D:H по числу атомів відповідає ізотопний склад природних сполук водню?
11. Поясніть, чому процес взаємодії $\text{H}_2 + \text{O}_2$ в т.зв. „гримучій суміші” звичайно не йде при 300 К, хоча термодинамічно дозволений при цій Т, проте, з іншого боку, ця суміш за вказаних умов може несподівано вибухнути?
12. Поясніть умови та хімізм процесу одержання гідроген пероксиду в лабораторних умовах та в промисловості.
13. Константа рівноваги процесу взаємодії водню з киснем за деяких умов дорівнює 1 л/моль. Визначити рівноважні концентрації речовин, якщо реакцію здійснювали в ізольованій системі і вихідна концентрація кожного з реагентів дорівнювала 2 моль/л.
14. Константа рівноваги системи $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ при певній температурі дорівнює 50. Яку кількість H_2 треба взяти на 1 моль J_2 , щоб 90% останнього перевести в гідроген йодид?

15. Під час згоряння 1 моля водню виділяється в 3 рази більше енергії, ніж під час згоряння 22,4 л бензину. Який об'єм водню (н.у.) компенсував би 9 л бензину?
16. Аналіз проби дощової води об'ємом 20 мл показав, що в ній міститься 10^{-8} моль гідроксид-іонів. Визначити рН такої води. Вказати, чи можна цю дощову воду вважати кислою?
17. Морська вода являє собою буферний розчин, для якого рН=8. Визначити концентрацію іонів гідрогену в морській воді.
18. рН проби дощової води складає 6. Визначити кількість моль гідроксид-іонів, що міститься у 25 мл такої води.
19. Дослідження води поблизу стоків хімічної промисловості виявило, що для неї характерно рН = 4. Визначити кількість моль іонів гідрогену в досліджуваній пробі, якщо об'єм проби складає 35 мл.
20. Експериментально встановлено, що для проби ґрунтових вод рН=10. Визначити концентрацію іонів гідрогену в пробі. Вказати, чи буде така вода кислою, лужною, нейтральною?

р-ЕЛЕМЕНТИ ІІІ ГРУПИ

До р-елементів ІІІ групи належать Бор В, Алюміній Al, Галій Ga, Індій In і Талій Tl. За характером цих елементів бор є типовим неметалом, решта – метали. У межах підгрупи простежується різкий перехід від неметалу до металів. Власною поведінкою та властивостями сполук Бор дуже нагадує Силіцій, що є результатом діагональної спорідненості елементів у періодичній системі, згідно з якою зміщення в періоді вправо спричиняє посилення неметалічного характеру, а вниз по групі – металічного, тому аналогічні за властивостями елементи виявляються розміщеними діагонально поруч, наприклад Li і Mg, Be та Al, B і Si.

Електронна будова валентних підрівнів атомів р-елементів ІІІ групи в основному стані (ns^2np^1) свідчить, що р-підрівень тільки починає формуватися, і властивості елементів мають істотно залежати від того, після яких сформованих підрівнів попередніх атомів з'являється р-електрон. У разі переходу по періоду від Берилію до Бору та від Магнію до Алюмінію заряд ядер атомів збільшується на одиницю, що приводить до посилення взаємодії валентних електронів з ядром, а отже, до послаблення металічного характеру, хоча Алюміній все ж таки залишається досить активним металом. При переході від

лужноземельних металів до Галію, Індію, Талію заряд ядер атомів збільшується на 11 протонів і р-підрівень починає формуватися тільки після завершення попереднього (n-1)d-підрівня. В межах забудови (n-1)d-підрівня відбувалося деяке стиснення атомів, що істотно позначилося на властивостях елементів підгрупи Галію. Ці р-елементи виявляють слабші металічні властивості порівняно з Алюмінієм. На властивості Талію впливає також попереднє формування в його атомів 4f-кайносиметричного енергетичного підрівня.

Кайносиметричними (від грец. "кайнос" – новий, тобто новий тип симетрії орбіталей) називають орбіталі, які виникають вперше. До них належать 1s-, 2p-, 3d-, 4f-орбіталі тощо. Для них характерна наявність лише одного максимуму на графічній залежності радіального розподілу електронної густини. На відміну від названих, решта орбіталей електронів цієї самої симетрії мають додаткові максимуми на графічних залежностях радіального розподілу електронної густини. Отже, для кайносиметричних орбіталей характерна відсутність внутрішніх заповнених орбіталей тієї самої симетрії. Це приводить до посилення зв'язку кайносиметричних електронів з ядром за рахунок істотного послаблення ефекту екранування, зменшення орбітальних атомних радіусів, збільшення потенціалів іонізації і, відповідно, послаблення металічних властивостей кайносиметричних елементів порівняно з некайносиметричними.

У сполуках Бор та Алюміній тривалентні, Галій та Індій, крім того, досить легко можуть утворювати сполуки зі ступенем окиснення +1, а для Талію останній є характерним.

Важливою особливістю р-елементів III групи є наявність на валентних підрівнях їхніх атомів тільки трьох валентних електронів, які в разі утворення ковалентних зв'язків перешкоджають утворенню електронного октету й іноді зумовлюють утворення незвичних молекулярних форм, наприклад боранів. Деякі характеристики р-елементів III групи наведено в табл. 1.

Алюміній є одним з найпоширеніших елементів природи, Бор – достатньо поширений, а Галій, Індій і Талій поширені мало, дуже розсіяні і тому належать до рідкісних.

Таблиця 1 - Характеристики р-елементів III групи

Показник	B	Al	Ga	In	Tl
Порядковий номер	5	13	31	49	81
Відносна атомна маса	9,0122	26,9815	69,72	114,82	204,37
Радіус атома, пм	88	143	122	162	171
Радіус іона E ³⁺ , пм	21	57	62	81	95
Вміст у земній корі, % (мас.)	6,0×10 ⁻⁴	6,6	4,0×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁻⁶	3,0×10 ⁻⁵

БОР

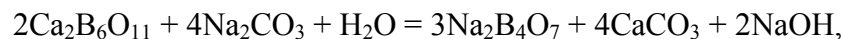
Атом Бору в сполуках має невеликі розміри, виявляє значний поляризаційний вплив на сполучені з ним атоми інших елементів і тому утворює з ними тільки ковалентні полярні зв'язки. Як і для Силіцію, для Бору нехарактерний безпосередній зв'язок між атомами типу B–B у сполуках, а найпоширенішими є сполуки зі зв'язками типу B–O–B, B–N–B та ін. Водночас Алюміній, Галій, Індій і Талій здатні утворювати сполуки і з іонними зв'язками, принаймні в розчинах вони можуть існувати у вигляді сольватованих три- або однозарядних іонів.

Бор у природі зустрічається тільки у зв'язаному стані. Він утворює різні оксигеновмісні сполуки, поклади яких часом є досить значними, наприклад буру Na₂B₄O₇·10H₂O в Індії та США, мінерал керніт Na₂B₄O₇·4H₂O. Бор трапляється також у вигляді боратної кислоти – мінералу сассоліну H₃BO₃, найчастіше розчиненого в гарячих джерелах вулканічного походження, а також у вигляді складніших мінералів – переважно кальцієвих та магнієвих солей різних поліборатних кислот, зокрема колеманіту Ca₂B₆O₁₁, борациту Mg₃B₈O₁₅ тощо. Середній вміст бора у ґрунті 10⁻³ % і рослинах 10⁻⁴ % незначний, але цього достатньо, щоб елемент впливав на розвиток рослин. Тому він є життєвоважливим мікроелементом. В рослинних клітинах більша частина бору зосереджена в стінках клітин. Борати є інгібіторами деяких ферментативних реакцій. При нестачі бору руйнуються мембрани. Бор впливає на метаболізм і транспорт вуглеводів. При недостатці бору у рослин відмирають точки росту, проявляється некроз тканин, за відсутності бору у ґрунті рослини не дають насіння. Для подолання

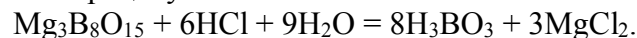
дефіциту бору використовують борні добрива (борна кислота, боросуперфосфат, боромагнієві добрива). Надлишковий вміст бору в кормах спричиняє ентерити тварин.

Залежно від умов синтезу бор одержують в аморфному або кристалічному стані. Проте надзвичайно важко добути аморфний бор без домішки кристалічного і навпаки. Основа зазвичай містить до 2 % бору іншої модифікації. Труднощі одержання індивідуальних модифікацій пов'язані з тугоплавкістю бору.

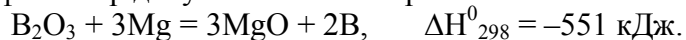
У промисловості сполуки бору отримують переробкою іншої лужним способом:



або переробкою борациту кислотним способом:

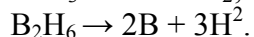
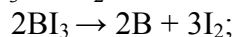
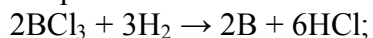


Аморфний бор добувають магнійтермічним способом:



Суміш вихідних речовин, які не прореагували, та продуктів реакції далі послідовно обробляють хлоридною і фторидною кислотами для видалення магнію, оксиду магнію та розкладу боридів, після чого залишається елементарний бор у вигляді темно-бурого порошку. Внаслідок великої здатності бору за умов синтезу розчиняти інші речовини й утворювати з ними сполуки, ступінь чистоти бору, одержаного за магнійтермічним способом, не перевищує 95 %.

Кристалічний бор досить високого ступеня чистоти добувають високотемпературним відновленням воднем бор хлориду BCl_3 , термічним розкладом пари бромиду BBr_3 або йодиду BI_3 , а також розкладом бороводнів – боранів:



Останнім часом бор добувають також електрохімічним способом, електролізом розплавленого $\text{K}[\text{BF}_4]$ отримують бор зі ступенем чистоти 99,5 %. У вільному стані бор існує у двох основних модифікаціях: аморфний (темно-бурий порошок) густиною $1,74 \text{ г/см}^3$ та кристалічний (сіро-чорний порошок з металічним блиском) густиною $2,34 \text{ г/см}^3$. Для кристалічної модифікації бору розрізняють три алотропні видозміни, структури яких встановлені. Так, α -бор має найщільнішу упаковку, структурними елементами якої є поліедри B_{12} (ікосаедри), щільно упаковані, як кульки в кубічній ємкості.

β -Бор утворюється внаслідок перекристалізації з розплаву і також складається з ікосаедрів B_{12} , які дещо інакше сполучені між собою порівняно з α -бором. Обидві ці модифікації мають ромбоєдричні кристалічні ґратки. Третю, тетрагональну модифікацію кристалічного бору отримують відновленням бромиду бору BBr_3 воднем. Вона найдавніше відома і тому найповніше вивчена. Ця модифікація складається з ікосаедрів B_{12} з прошарками з окремих атомів бору, які їх сполучають.

Точно схарактеризувати фізичні властивості бору надзвичайно важко, оскільки на них істотно впливають навіть невеликі кількості домішок. Саме тому температури плавлення і кипіння бору визначені не точно. Вважають, що для α - і β -модифікацій бору $t_{\text{пл.}} = 2300 \pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 3700 \pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$. За твердістю кристалічний бор поступається лише алмазу та кубічному бор нітриду.

Вільний бор є напівпровідником із шириною забороненої зони 1,42 еВ. У разі нагрівання до температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$ його електропровідність зростає приблизно у 100 разів, що доводить наявність у нього напівпровідникових властивостей. За звичайних умов бор має електронну, а в разі нагрівання – діркову провідність струму.

Перший потенціал іонізації Бору досить високий і становить 8,296 еВ, а наступні ще вищі, тому енергетичні затрати на утворення іона B^{3+} величезні, й електростатична взаємодія B^{3+} –(аніон) $^{3-}$ їх не компенсує. Отже, однією з причин малого внеску іонних сил в утворення сполук Бору є велика міцність електронної оболонки атома Бору та його неохильність втрачати електрони. Цим зумовлений неметалічний характер Бору.

Природний бор складається з двох нуклідів ^{10}B (18,83 %) і ^{11}B (81,17 %). За спіном ядер атомів нуклідів Бору встановлюють структуру сполук методом ядерного магнітного резонансу.

Здатність Бору утворювати сполуки певного складу визначається будовою валентних електронних підрівнів його атомів в основному $2s^2 2p^1$ і збудженому $2s^1 2p^2$ станах.

Наявність трьох неспарених електронів дає змогу збудженим атомам Бору утворювати три двоелектронні зв'язки, тому валентність Бору завжди дорівнює трьом. У сполуках з неметалами він переважно має ступінь окиснення +3 і лише з деякими металами –3.

Три ковалентні зв'язки у сполуках Бору з неметалами виникають внаслідок використання атомом Бору трьох sp^2 -гібризованих

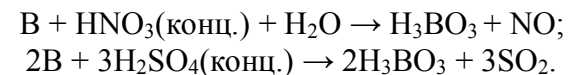
орбіталей, а ще одна власна атомна p_z -орбіталь залишається вакантною і може використовуватись для утворення додаткових π -зв'язків, тому її наявність істотно впливає на властивості й міцність зв'язків у сполуках Бору. Так, молекули BX_3 ($X = F, Cl, Br, I, OH$ тощо) мають плоску будову, але довжини кожного з трьох зв'язків $B-X$ виявляються коротшими за обчислені. Наприклад, обчислені довжини зв'язків $B-F$, $B-Cl$, $B-Br$ становлять відповідно 152, 187 і 199 пм та значно перевищують довжини цих зв'язків, фактично виміряні у тригалогенідах Бору: відповідно 130, 175 і 187 пм. Таке вкорочення зв'язків пояснюється кількома причинами:

- 1) можливістю додаткового π -зв'язування між вільною p -орбіталлю атома Бору (акцептор) та електронними парами на p_z -орбіталах атомів-партнерів (донори); у цьому разі виникає чотирицентровий нелокалізований π -зв'язок;
- 2) додатковим скороченням зв'язку внаслідок значної різниці між величинами електронегативностей сполучених елементів, особливо між атомами Бору і Флуору; так, в іоні $[BF_4]^-$, де π -зв'язок утворитися не може, довжина зв'язку $B-F$ становить 142 пм і є меншою за обчислену; отже, зв'язування посилюється іонно-ковалентним резонансом;
- 3) з трьома іншими атомами Бор утворює незавершену до октету електронну конфігурацію, в якій сили відштовхування між незв'язувальними електронами менші за звичайні, що й дає змогу атомам більше наближатися один до одного. Два із цих трьох поглядів пов'язані з наявністю у Бору вакантної p_z -орбіталі, але для реальних сполук слід ураховувати можливий внесок кожного з них.

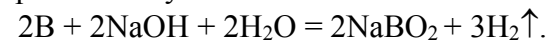
Із частинками, що є донорами електронних пар, – основами Льюїса, тригональні сполуки Бору BX_3 можуть взаємодіяти як активні і досить сильні кислоти Льюїса. За цих умов атом Бору перебудовується в sp^3 -гібридизований стан, набуває тетраедричного оточення і стає чотиривалентним. Це простежується в численних реакціях приєднання, які розглядатимуться далі. Наявність донорно-акцепторної взаємодії зумовлює існування великої кількості неорганічних боровмісних полімерів. Гомоланцюги типу $\dots-B-B-B-\dots$ нестійкі. Для Бору характерне утворення гетероатомних комплексів, що містять стабілізуючі атоми, які є донорами електронів (Оксиген, Нітроген, Сульфур утворюють π -зв'язки за донорно-акцепторним механізмом).

Електронегативність Бору дорівнює 2,0. Серед неметалів це одне з найменших значень. Кристалічний бор хімічно надзвичайно інертний, що зумовлено існуванням у будові його кристалічної ґратки сполучених

між собою дуже стійких поліедрів B_{12} . Він не змінюється під час кип'ятіння з водою, концентрованими хлоридною та фторидною кислотами і лише дуже повільно, перебуваючи у подрібненому стані, окиснюється гарячими концентрованими розчинами нітратної і сульфатної кислот:



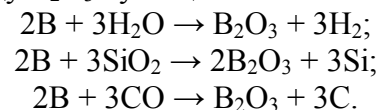
З іншими окисниками бор або не взаємодіє, або реагує дуже повільно. Реакційна здатність аморфного бору дещо вища, ніж кристалічного. Так, він поступово розчиняється під час нагрівання у концентрованих розчинах лугів:



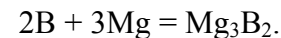
Бор має досить велику спорідненість до Оксигену, але взаємодіє з ним лише за температури 700 °С, згоряючи червонуватим полум'ям з утворенням бор (III) оксиду B_2O_3 :



Енергія Гіббса ΔG_{298}^0 утворення бор (III) оксиду більша за енергії Гіббса утворення інших неметалів і багатьох металів. Наприклад, енергія Гіббса утворення SiO_2 становить $-854,2$ кДж/моль, а Fe_3O_4 – $-1014,2$ кДж/моль, тому за температури білого жару бор відбирає Оксиген від оксидів усіх неметалів, більшості металів і не відновлюється з оксиду B_2O_3 вуглецем:



За високої температури бор реагує з галогенами (з фтором – за звичайних умов), сіркою, азотом, вуглецем та іншими неметалами. За таких самих умов він взаємодіє і з багатьма металами з утворенням боридів, наприклад:



Бінарні сполуки бору з Оксигеном, Сульфуром, галогенами мають кислотний характер, з Нітрогеном і Карбоном – хімічно дуже інертні, а з металами – найчастіше утворюються складні стійкі металоподобні бориди.

Боридами називають бінарні сполуки Бору з металами, а також деякими менш електронегативними, ніж Бор неметалами (наприклад, фосфором, арсеном). Відомі бориди для більшості, але не для всіх хімічних елементів. Переважно це – тверді вогнетривкі хімічно інертні

сполуки, часто з незвичайними фізичними і хімічними властивостями. Наприклад, електропровідність та теплопровідність боридів ZrB_2 і TiB_2 вдсятеро перевищує ці показники для окремо взятих металів, а їхні температури плавлення на 1000 °C вищі порівняно з індивідуальними металами. Монобориди фосфору та арсену є перспективними високотемпературними напівпровідниками.

Бориди добувають як прямим синтезом з елементів, так і іншими методами, зокрема відновленням оксиду металу сумішшю вуглецю з карбідом бору:



За складом і будовою бориди не відповідають звичайним уявленням про валентність. Їх можна систематизувати в чотири великі групи. Перша з них – бориди з ізольованими атомами бору. Вони характеризуються низьким відношенням $B : Me$, наприклад Me_4B , Me_3B , Me_2B , Me_5B_2 , Me_7B_3 . Атоми Бору в таких сполуках розміщуються в пустотах між шарами з атомів металу або в тригональних призматичних проміжках щільно упакованої металічної структури. До другої групи належать бориди з простими і подвійними ланцюгами з атомів бору, наприклад V_3B_2 , Ni_4B_5 . Усі сполуки Типу MeB мають структуру з простими ланцюгами з атомів Бору, а сполуки типу Me_3B_4 мають спарені ланцюги. Третю групу становлять бориди з двовимірними сітками – MeB_2 і Me_2B_5 , побудовані із шарів щільно упакованих атомів металу і шарів атомів бору. Саме в цю групу входять найтвердіші, а також тугоплавкі, з високою електропровідністю сполуки. До четвертої групи належать бориди з просторовим каркасом, сплетеним поліедричними частинками з атомів бору – тетраедрами, октаедрами, ікосаедрами. Основні їх типи мають склад MeB_4 , MeB_6 і MeB_{12} . Наприклад, борид складу MeB_6 має об'ємноцентровану кубічну кристалічну, структуру типу $CsCl$ з октаедрами B_6 замість іонів Cl^- .

Октаедри B_6 тісно зв'язані між собою вздовж ребер куба так, що атоми бору утворюють тривимірну просторову структуру – каркас. Бориди найактивніших металів (лужноземельних) розкладаються неорганічними кислотами-неокисниками з утворенням водневих сполук бору – боранів:

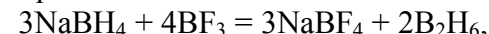


Атоми бору в боридах металів поляризовані негативно.

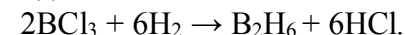
З воднем бор безпосередньо не взаємодіє, а під дією кислот на деякі бориди металів утворюється суміш різних бороводнів, або боранів. Клас боранів не дуже великий. В основному ці сполуки

відповідають двом типам із загальними формулами B_nH_{n+4} і B_nH_{n+6} , наприклад B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , B_8H_{12} , $B_{10}H_{14}$, $B_{18}H_{22}$ і B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} , B_9H_{15} , однак відомі також борани складу B_8H_{18} , $B_{20}H_{16}$. Нині для добування певного борану найчастіше використовують найпростіший диборан B_2H_6 , який залежно від умов може перетворюватися на інші.

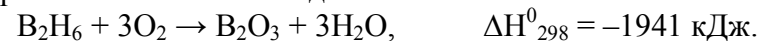
За оборотною реакцією (метод Штока) утворюється суміш боранів, серед яких переважає B_4H_{10} . Розділення цієї суміші є складним технологічним завданням. З огляду на це, найпростіший боран (диборан B_2H_6) одержують за реакцією:



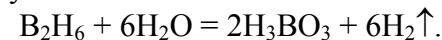
а також за реакціями гідрування BCl_3 або навіть B_2O_3 за наявності каталізаторів, наприклад:



Борани – нестійкі, безбарвні гази (до B_4H_{10}), леткі рідини (B_5H_9 , B_6H_{10}) або тверді речовини ($B_{10}H_{14}$). Вони мають неприємний запах, дуже отруйні. За реакційною здатністю подібні до силанів, вже за кімнатної температури швидко або повільно руйнуються. Для них характерні сильно виражені відновні властивості і тому більшість з них на повітрі самозаймається з виділенням величезної кількості теплоти:



Для порівняння: 1 моль етану C_2H_6 під час згоряння виділяє 1430 кДж теплоти, тобто теплотворна здатність бороводнів значно вища, ніж вуглеводнів. Борани нестійкі відносно води і переважно швидко або навіть миттєво руйнуються:



Борани – цікаві хімічні сполуки не лише з погляду самого факту їх існування, а й особливо у розумінні характеру зв'язків, які утворюються в цих сполуках. Порівняння складу багатьох боранів з вуглеводнями показує, що іноді вони збігаються, наприклад: B_2H_6 і C_2H_6 ; B_4H_{10} і C_4H_{10} ; існують також і інші аналоги. Проблема ускладнюється тим, що атом Бору має на один електрон менше, ніж атом Карбону, й, отже, може утворювати на один зв'язок менше. Саме тому просторова будова боранів має відрізнятися від будови вуглеводнів.

Борани виявилися сполуками, що утворюють один з найцікавіших класів електрондефіцитних речовин. У таких речовинах з дефіцитом електронів є більше сусідніх, дуже близько розміщених одна біля одної пар атомів, між якими мають існувати хімічні зв'язки, ніж необхідне для цього число електронів, здатних утворювати двохелектронні зв'язки.

Для пояснення зв'язку в боранах хімікам довелося розширити свої уявлення про природу хімічного зв'язку, тому ці сполуки відіграли важливу роль у розвитку теорії валентності. Формулою найпростішого борану мала б бути BH_3 , але насправді його склад відповідає формулі B_2H_6 . Справді, хоча метод валентних зв'язків і не заперечує можливості існування бороводню BH_3 , виділити цю сполуку не вдається. Вона фіксується лише як проміжний продукт у деяких хімічних реакціях. Молекула BH_3 нестійка ($\Delta G^0_{298} = 109$ кДж/моль), тому що в ній шість зв'язувальних електронів утворюють видовжені електронні хмари з порівняно малою густиною. Ці електрони не забезпечують необхідного зв'язування, оскільки повністю не екранують позитивні заряди ядер (з цієї самої причини не дуже стабільні гідриди берилію і магнію). Частинки BH_3 взаємодіють одна з одною з утворенням димеру:



Атоми Гідрогену у структурі боранів не рівноцінні. Так, у молекулі диборану, структуру якого добре вивчено, є два коротші й два довші зв'язки В–Н.

У цій молекулі є чотири двохелектронні кінцеві В–Н-зв'язки, а інші чотири електрони об'єднують радикали $-\text{BH}_2$ за допомогою водневих містків, розміщених перпендикулярно, причому довжина зв'язку В–Н тут більша, ніж кінцевих зв'язків В–Н. Отже, навколо кожного атома бору формується викривлений тетраedr. Кожен містковий атом Гідрогену утворює з двома атомами Бору спільний двохелектронний трицентровий зв'язок В–Н–В. Такий зв'язок енергетично вигідніший порівняно зі звичайним двоцентровим В–Н-зв'язком (на 59 кДж/моль). Він утворюється внаслідок перекривання двох sp^3 -гібридизованих орбіталей атомів Бору та однієї s-орбіталі атома Гідрогену, тобто виникає завдяки перекриванню надлишкової електронної густини атома Гідрогену (електронегативність атома Гідрогену (2,1) дещо вища, ніж атома Бору (2,0)) з вільною гібридизованою орбіталлю атома Бору.

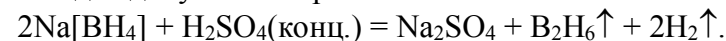
У створенні місткового зв'язку В–Н–В беруть участь дві орбіталі двох атомів Бору (по одному електрону) та одна одноелектронна орбіталь атома Гідрогену. Внаслідок лінійної комбінації трьох атомних орбіталей місткового ланцюжка утворюються три молекулярні орбіталі між атомами: зв'язувальна, незв'язувальна та розпушувальна. Електронна пара зв'язку розміщується на найвигіднішій найнижчій за енергією зв'язувальній орбіталі і система загалом набуває необхідної стійкості. Крім місткових В–Н–В та простих В–Н зв'язків у молекулах

деяких боранів є й безпосередній зв'язок В–В, який може бути як двотак і багатоцентровим. Це також особливість хімії Бору.

Трицентровий містковий зв'язок В–Н–В може руйнуватися під час взаємодії боранів з активними донорами електронних пар. Так, диборан B_2H_6 взаємодіє з гідридами лужних металів з утворенням комплексних тетрагідридів:



Як це часто трапляється в хімії, комплексоутворення стабілізує систему загалом, тому комплексні тетрагідриди виявляються досить стійкими і навіть у водних розчинах руйнуються повільно. Їх можна застосовувати для добування боранів:

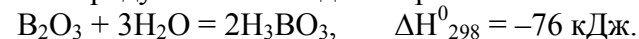


Відомі боргідриди також багатьох інших металів, наприклад рідкий $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ ($t_{\text{пл}} = -64,5$ °С, $t_{\text{кип}} = 44,5$ °С). Боргідрид берилію, $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ є полімером.

Боргідриди можна обережно застосовувати як сильні відновники.

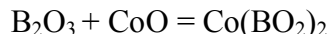
Найпростішою сполукою бору з Оксигеном є бор оксид B_2O_3 . Найчастіше це – тверда крихка безбарвна склоподібна гігроскопічна речовина густиною 1,844 г/см³. Така аморфна модифікація вже за температури 200 °С розм'якшується і в разі подальшого нагрівання поступово перетворюється на рідину, не маючи певної температури плавлення. Добуто також кристалічну форму B_2O_3 , причому аморфний B_2O_3 надзвичайно важко перетворюється на кристалічний. У склоподібній формі є сітка, що складається з безладно орієнтованих груп $[\text{BO}_3]$, тоді як кристалічна форма складається з тетраedrів $[\text{BO}_4]$ із трьома еквівалентними зв'язками В–О і довшим четвертим. Кристалічна форма B_2O_3 плавиться за температури 450 °С і кипить за температури 2250 °С. У пароподібній фазі молекули B_2O_3 стійкі.

Здатність B_2O_3 утворювати склоподібну форму широко застосовують під час варіння спеціальних термостійких сортів скла, а також глазурі та емалі. З водою оксид B_2O_3 реагує із сильним розігріванням. Наприклад, якщо 100 г B_2O_3 внести в 125 г H_2O , то система закипає. Продуктом взаємодії є боратна кислота:

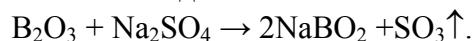


У разі взаємодії з водою спочатку утворюються різні метаборатні кислоти $(\text{HBO}_2)_n$, а кінцевим продуктом є ортоборатна кислота H_3BO_3 . Виявляючи переважно кислотні властивості, борний ангідрид розчиняє

оксиди металів і перетворюється на склоподібні металоборати, наприклад:

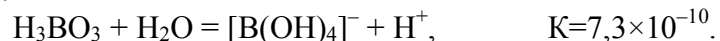


За високих температур борний ангідрид витісняє із солей більш леткі за цих умов кислотні оксиди:

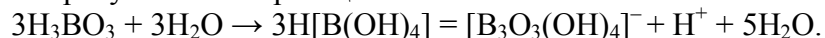


Ортоборатна кислота H_3BO_3 – кристалічна біла м'яка речовина ($t_{\text{пл}} = 171^\circ\text{C}$) густиною $1,46 \text{ г/см}^3$. Атом Бору зв'язаний з трьома атомами Оксигену в одній площині, окремі молекули сполучаються між собою водневими зв'язками й утворюють плоску сітку. Такі сітки шарами розміщуються одна над одною, на відстані 318 пм. Вони утримуються міжмолекулярними силами, тому в твердому стані H_3BO_3 має вигляд жирних на дотик лусочок.

У воді боратна кислота за звичайних умов малорозчинна сполука (близько 2 г/л). Розчинність її супроводжується вбиранням теплоти, тому значно зростає під час нагрівання. Це використовують у разі її перекристалізації. Під час кипіння розчину кислота випаровується разом з водяною парою. Ортоборатна кислота H_3BO_3 – дуже слабка кислота, яка поводить себе як одноосновна внаслідок встановлення рівноваги:



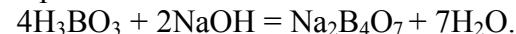
На відміну від звичайних кислот її кислотні властивості зумовлені не відщепленням протона, а приєднанням OH^- -іонів води, при цьому вона поводить себе відносно води як кислота Льюїса. За концентрації, меншої як 0,025 М у розчині є тільки одна ядерні частинки H_3BO_3 і $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, але в разі збільшення концентрації кислотність зростає за рахунок полімеризації:



Під час нагрівання боратна кислота поступово зневоднюється з утворенням продуктів поліконденсації: метаборатної $(\text{HBO}_2)_n$ та поліборатних $\text{H}_n-2\text{B}_n\text{O}_{2n-1}$ (або $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$) кислот. Кінцевим продуктом зневоднення є склоподібний борний ангідрид B_2O_3 .

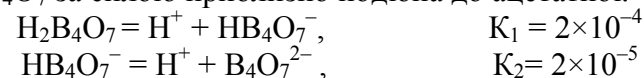
У разі збільшення частки n кислотного оксиду в складі поліборатних кислот $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ їхня сила зростає. Під дією води, навпаки, відбуваються зворотні процеси, що врешті-решт приводять до утворення H_3BO_3 . Дія лугів на боратну кислоту зумовлює зміщення рівноваги вправо, тому результатом такої взаємодії є утворення солей

не ортоборатної кислоти типу Me_3BO_3 , а солей поліборатних кислот, насамперед тетраборатної:



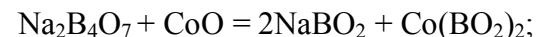
Одержаний натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ добре розчиняється у воді, а під час випаровування виділяється у вигляді безбарвного кристалогідрату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який називають бурою.

Неможливість одержання у водному розчині ортоборатів навіть з активними металами зумовлена надзвичайно малим ступенем дисоціації H_3BO_3 , що практично приводить до повного гідролізу її солей. На відміну від дуже слабкої ортоборатної кислоти H_3BO_3 тетраборатна кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ за силою приблизно подібна до ацетатної:

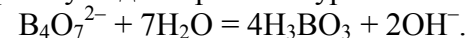


Близькі значення констант K_1 і K_2 зумовлюють практично одночасне відщеплення першого і другого протонів, тому утворюються лише двозаміщені солі, прикладом чого є натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Тетраборатну кислоту $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ не виділено у вільному стані.

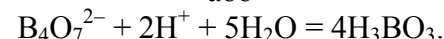
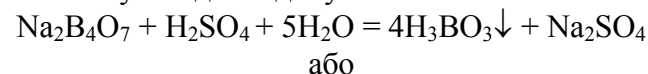
Зазвичай у складі солей поліборних кислот $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ значення n більше ніж m , вони немовби вміщують у собі надлишковий кислотний оксид B_2O_3 . Тому в разі нагрівання такі солі можуть взаємодіяти з оксидами, лугами або солями летких кислот:



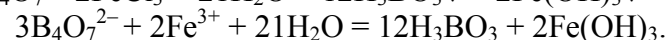
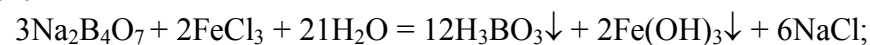
Внаслідок гідролізу водний розчин бури має сильнолужну реакцію:



У зв'язку з цим розчин бури вбирає CO_2 у молярному співвідношенні 1:1, останній можна видалити кип'ятінням. Якщо ж на розчин бури подіяти сильною кислотою, виділятиметься боратна кислота. Це застосовують для її добування:



Гідроліз ускладнює взаємодію розчину бури з розчинами слабких основ:



Усі металоборати, які утворюються під час сплавляння бури з лугами, оксидами, солями, мають полімерну будову, їх формули типу NaBO_2 є спрощеними, і в них не зазначається ступінь полімеризації. Наприклад, калій триметаборат $\text{K}_3(\text{BO}_2)_3$ містить аніон, який має циклічну будову, а кальцій триметаборат $\text{Ca}(\text{BO}_2)_3$ містить аніон, який є нескінченним ланцюгом.

Внаслідок прожарювання бури із солями деяких металів утворюються забарвлені подвійні високомолекулярні поліметаборати:



Синій

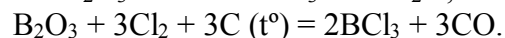
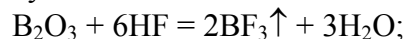
Зелений

Це так звані перли бури, які використовують у хімічному аналізі, зокрема при польовому аналізі мінералів.

Взаємодією боратів з гідрогенпероксидом або електролізом боратів у промисловості в значних обсягах добувають пероксборати. Внаслідок наявності в їхньому складі пероксогруп вони мають сильно виражені окиснювальні властивості, їх використовують як вибілювальні засоби. Серед пероксборатів найпоширеніші $\text{K}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_7$, NaH_2BO_5 , NaH_2BO_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{B}_2\text{F}_2\text{O}_6$.

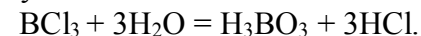
Боратна кислота зі спиртами легко утворює ефіри. Вони леткі, їх можна легко відігнати з розчину. Такі ефіри згоряють зеленкуватим полум'ям, що є якісною реакцією на бор.

Бор взаємодіє з галогенами під час нагрівання з утворенням галогенідів BG_3 . Зі фтором реакція відбувається за кімнатної температури. Галогеніди BF_3 та BCl_3 – гази ($t_{\text{кип}}(\text{BF}_3) = -99,9^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{BCl}_3) = 12,4^\circ\text{C}$), BBr_3 – рідина ($t_{\text{кип}} = 91,2^\circ\text{C}$), BI_3 – тверда речовина ($t_{\text{пл}} = 43^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 210^\circ\text{C}$). Усі галогеніди Бору – безбарвні речовини, які в газоподібному стані мономерні. Молекули їх мають плоску будову у формі правильного трикутника, в центрі якого міститься атом Бору, а в кутах атоми галогену. Фторид і хлорид Бору, які застосовуються найчастіше, можна добути також іншим способом:

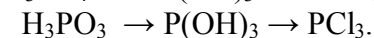
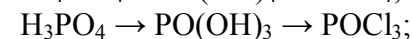
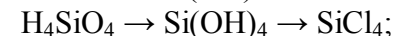
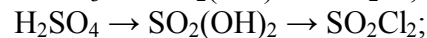
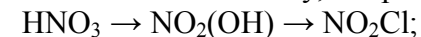


Міцність молекули BF_3 ($\Delta G_{298}^0 = -1120$ кДж/моль) на відміну від BH_3 ($\Delta G_{298}^0 = 109$ кДж/моль) зумовлена тим, що в молекулі BF_3 електрони крім σ -зв'язувальних молекулярних орбіталей заповнюють і π -зв'язувальні молекулярні орбіталі, утворені р-орбіталами атомів Флуору і Бору. Тому BF_3 стійкий аж до температури 2000°C . Аналогічно утворюються π -зв'язки і в молекулах інших галогенідів

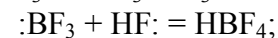
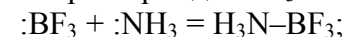
Бору, але вони слабкіші внаслідок збільшення довжини зв'язків B–Г. За винятком бор фториду BF_3 , решта галогенідів легко руйнується водою, тому на повітрі за рахунок цього вони димлять:



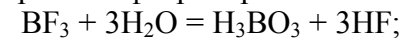
Отже, галогеніди Бору є типовими галогенангідридами боратної кислоти. Галогенангідриди – це продукти заміщення гідроксильних груп у молекулах кислот на атоми галогену, наприклад:



Під час взаємодії з водою вони утворюють дві кислоти. Оскільки у галогенідах Бору координаційна насиченість Бору не досягається, для них характерні реакції приєднання донорів електронних пар. У таких взаємодіях галогеніди Бору виступають як активні кислоти Льюїса. Подібні реакції найбільш характерні для BF_3 :



Утворення таких сполук зумовлене донорно-акцепторною взаємодією між атомом Бору фториду BF_3 і електронною парою атома донора. Саме з цієї причини дуже повільний гідроліз BF_3 супроводжується утворенням фтороборатної кислоти:

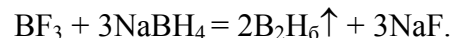


Фтороборатна кислота HBF_4 існує лише в розчині. Це дуже сильна кислота (сильніша за H_2SO_4 та HNO_3). Відомо багато її солей, які існують у вільному стані. Її солі лужних металів ізоморфні перхлоратам і близькі до них за розчинністю. У розчинах фтороборати гідролізують дуже малою мірою:



Саме тому їхні розчини не діють на скло (концентрація HF у них дуже мала). З водою BF_3 утворює продукти приєднання з однією і двома молекулами води. Моногідрат $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розглядають як кислоту $\text{H}[\text{BF}_3(\text{OH})]$, а дигідрат – як сіль гідроксонію $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$.

Взаємодією бор фториду BF_3 з NaBH_4 в ефірному розчині можна добути диборан:

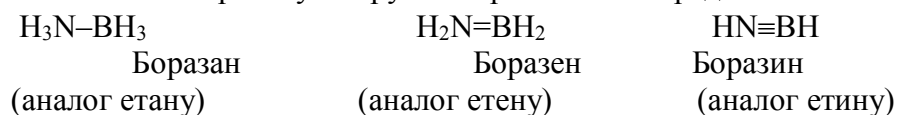


З Нітрогеном Бор утворює різноманітні сполуки. Бор і Нітроген розміщені в періодичній системі обабіч Карбону, і сумарне число електронів та орбіталей у пари атомів BN таке саме, як і у двох атомів Карбону. Тому можна сподіватися, що подібно до Карбону ця пара атомів, чергуючись, має утворювати безліч сполук. І справді, таких сполук нині відомо дуже багато.

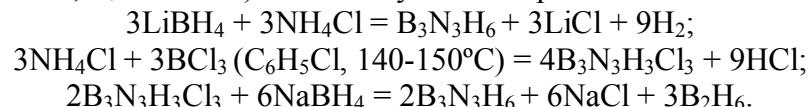
Безпосередньо бор і азот взаємодіють тільки за високої температури з утворенням гексагонального бор нітриду BN білого кольору. Його називають білим графітом, оскільки зовні він схожий на графіт, хімічно інертний. Це – полімерна сполука з шаруватою структурою, шари якої утворено шестичленними кільцями, в яких чергуються поляризовані атоми Нітрогену і Бору.

Подвійні зв'язки тут показано умовно, оскільки насправді електронна π -хмара в цій сполуці, як і в графіті, є делокалізованою. Шари розміщені дещо інакше, ніж у графіті, а саме так, що під і над атомами Нітрогену розташовані атоми Бору і навпаки – під і над атомами Бору розташовані атоми Нітрогену (у графіту шари трохи зміщені). За високих тисків і температур (6,0-8,5 ГПа, 1500-1800 °C) гексагональний нітрид бору перетворюється на кубічну алмазоподібну модифікацію – боразон (ельбор, кубоніт), який має твердість, близьку до твердості алмазу, але витримує нагрівання до температури близько 2000 °C. Боразон застосовують як надтверду речовину для обробки металів. Обидві модифікації бор нітриду неелектропровідні.

Відомо досить багато аналогів органічних сполук, утворених за участю атомів Нітрогену і Бору. Найпростішими серед них є:



Однією з найцікавіших сполук, яка містить зв'язки B–N, є триборин-триїмід $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (або боразол). Це безбарвна рухлива рідина ($t_{\text{кип}} = 55$ °C, $t_{\text{пл}} = -56$ °C). Його добувають за реакціями:

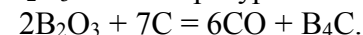


У молекулі боразолу атоми Бору та Нітрогену перебувають у стані sp^2 -гібридизації, вони сполучені між собою σ - та делокалізованими π -зв'язками за рахунок шести електронів трьох атомів Нітрогену і вільних електронних орбіталей трьох атомів Бору, тобто молекула $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ є ізоелектронною молекулі бензолу і має аналогічну будову.

Тому боразол $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ іще називають неорганічним бензолом (він подібний до бензолу за багатьма фізичними властивостями і навіть за запахом). Довжини зв'язків C–C у молекулі бензолу та B–N у молекулі боразолу практично однакові й становлять відповідно 140 і 139 пм. Крім того, у молекулі бензолу зв'язки C–C неполярні й ароматичному ядру реакції приєднання не властиві, тоді як для ядра боразолу внаслідок полярності зв'язків характерна значна реакційна здатність. Так, він легко приєднує по три молекули H_2O , CH_3OH , CH_3I або HCl , причому більш електронегативні групи приєднуються до атомів бору.

Боразол повільно руйнується в разі зберігання на повітрі, розчиняється у воді, з якою поступово реагує з утворенням H_3BO_3 , NH_3 та H_2 , термічно менш стійкий порівняно з бензолом. У подібні до молекул боразолу шестичленні цикли крім атомів Нітрогену можуть також входити атоми Фосфору, Арсену та ін.

З вуглецем бор реагує лише за дуже високої температури з утворенням карбіду B_4C . Його добувають в електропечах спіканням вуглецю з бором або з B_2O_3 за температури близько 2500°C:



Карбід B_4C утворює чорні блискучі кристали, які мають такий самий тип кристалічної ґратки, як і NaCl , і містять лінійні групи C_3 та поліедри B_{12} . Бор карбід має густину 2,5 г/см³, надзвичайно тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2360$ °C) і твердий (поступається лише алмазу та кубічному бор нітриду BN). Він також дуже стійкий проти дії різних хімічних реагентів.

Ядро нукліда Бору ^{10}B має дуже великий переріз захоплення нейтронів (здатність ядра захоплювати сповільнені, або теплові, нейтрони), що надзвичайно широко застосовується в атомній енергетиці. Високих термостійкості та хімічної стійкості надає склу введення до його складу борного ангідриду. Бор оксид здатний міцно зчеплюватись з поверхнею металів, що застосовують для покриття останніх емаллями і глазурями. Додавання невеликої кількості бору до різних сплавів збільшує їхні жаростійкість та зносостійкість. З цією самою метою бор вводять у поверхневий шар металів (процес борування). Перборати та борати входять до складу багатьох мийних

засобів. Каталітичні властивості BF_3 широко використовують в органічних синтезах (полімеризація, етерифікація та ін.). Борогідриди літію та натрію значно поширені як сильні відновники (агенти гідрування) в органічних синтезах. Широко використовують ізоляційні та мастильні властивості графітоподібного бор нітриду BN. Абразивні властивості бор нітриду BN, бор карбіду B_4C , боридів деяких металів (Ti, V, Cr, Zr, Nb тощо) використовують для виготовлення спеціального інструменту та високовольтних деталей. Бактерицидні властивості бури і боратної кислоти знайшли застосування у медицині. Боровмісні сполуки, як мікродобрива, також широко застосовують у сільському господарстві.

Контрольні питання і задачі

1. Дайте загальну характеристику р-елементам III групи періодичної системи, оснований на електронній будові їх атомів.
2. Приведіть приклади сполук, утворених атомом бора завдяки: а) тільки валентним електронам, б) всім валентним орбіталям. Які із них будуть координаційно насиченими? Вкажіть для обох випадків координаційне число атома бору, тип гібридизації його АО і відповідну форму молекул або іонів.
3. В яких властивостях проявляється неметалічний характер бору? За певних умов для нього можлива сполука $\text{B}(\text{ClO}_4)_3$. Які властивості проявляє бор у цьому випадку і на що вказує нестабільність цих речовин?
4. Реакція утворення оксиду бору характеризується високими значеннями ΔH і ΔG (-1461 і -1178 кДж/моль відповідно). Як це пояснює можливість взаємодії бору з такими стійкими оксидами як P_2O_5 і SiO_2 ?
5. До яких класів відносять сполуки бору з киснем, сіркою, хлором, азотом? Якими реакціями це можна показати?
6. В аналітичній хімії розчини бури використовують для титрування кислот. Покажіть рівняннями в молекулярній і іонно-молекулярній формах, який процес в водному розчині бури обумовлює таку можливість.
7. При прожарюванні бури з солями деяких металів утворюються подвійні метаборати (перли бури) в склоподібному стані, забарвлені в характерний для певного металу колір. Напишіть рівняння реакцій, завдяки яким утворюються зелені $\text{NaBO}_2 \times \text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ і сині $2\text{NaBO}_2 \times \text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ перли.

8. Внесення 0,5 кг бору на 1 га цілком виліковує льон від бактеріозу і підвищує урожай насіння та волокна льону. Обчисліть, скільки бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ потрібно для внесення в ґрунт такої кількості бору.

9. Знайти молекулярну формулу сполуки бору з воднем, якщо маса 1 л цього газу рівна масі 1 л азоту, а вміст бору в речовині складає 78,2 % (мас).

р-ЕЛЕМЕНТИ IV ГРУПИ

До р-елементів IV групи належать Карбон C, Силіцій Si, Германий Ge, Станум Sn і Плюмбум Pb. Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів атомів р-елементів в основному стані ns^2np^2 . Внаслідок наявності двох неспарених р-електронів у сполуках вони можуть виявляти ступінь окиснення +2, причому ця тенденція посилюється у напрямку до Плюмбуму. Водночас атоми можуть переходити у збуджений стан з утворенням чотирьох валентних електронів, що зумовлює виникнення сполук зі ступенем окиснення +4. Цей стан є найхарактернішим для Карбону та Силіцію, здатність до виявлення ступеня окиснення +4 послаблюється в напрямку до Плюмбуму.

Із числа р-елементів IV групи два елементи (Карбон і Силіцій) складають основу відповідно живої і неживої природи. В земній корі, маса якої становить всього 0,4 % загальної маси Землі і має середню товщину 17 км, р-елементи IV групи поширені дуже нерівномірно. В табл. 1 подано розподіл за масою 12 найпоширеніших елементів земної кори. Використання елементів світовою економікою для виготовлення найрізноманітніших виробів також є неоднаковим. Досить часто такі елементи, які рідко трапляються у природі, відіграють дуже важливу роль у виробництвах. Їх часто застосовують у вигляді як простих речовин, так і складних сполук, причому безумовними лідерами є перші два р-елементи IV групи – Карбон і Силіцій (табл. 2).

Таблиця 1- Найпоширеніші елементи земної кори

Елемент	Вміст, % (мас.)	Елемент	Вміст, % (мас.)
Оксиген	50	Калій	2,4
Силіцій	26	Магній	1,9
Алюміній	7,5	Гідроген	0,9
Ферум	4,7	Титан	0,6
Кальцій	3,4	Хлор	0,2
Натрій	2,6	Фосфор	0,1

Таблиця 2 - Щорічні потреби елементів у світовому масштабі

Елемент	Щорічна потреба, кг
C, Si	$10^{12} - 10^{13}$
Na, Fe	$10^{11} - 10^{12}$
N, O, S, K, Ca	$10^{10} - 10^{11}$
H, F, Mg, Al, P, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb	$10^9 - 10^{10}$
B, Ti, Ni, Zr, Sn	$10^8 - 10^7$
Ar, Co, As, Mo, Sb, W, U	$10^7 - 10^8$
Li, V, Se, Sr, Nb, Ag, Cd, I, рідкісноземельні елементи, Au, Hg, Bi	$10^6 - 10^7$
He, Be, Te, Ta	$10^5 - 10^6$

Характер зміни фізичних властивостей елементів і відповідних простих речовин свідчить про закономірне послаблення неметалічних і посилення металічних властивостей у ряду C – Si – Ge – Sn – Pb.

Карбон і Силіцій – типові неметали, які утворюють атомні кристалічні ґратки з ковалентним зв'язком. Їх прості речовини характеризуються високими твердістю, температурами плавлення та кипіння. Для германію ці параметри залишаються відносно великими, що разом із крихкістю, характеризує його як алмазоподібний кристал з ковалентним типом зв'язку. Водночас у германію вже виявлено деякий внесок металічного зв'язку. На це вказує помітне зменшення ширини забороненої зони та зростання електропровідності. Для олова напівпровідникові властивості зберігаються лише до температури 13,2 °C, при подальшому нагріванні олово переходить у металічний стан. Свинець – метал, який не виявляє напівпровідникових властивостей. Зростання металічних властивостей супроводжується поступовим зменшенням енергії іонізації елементів, їх електронегативності та посиленням відновної здатності простих речовин.

Кожен із р-елементів IV групи має дуже багато особливостей у формах сполук, їхній будові та властивостях, тому принаймні перші два р-елементи IV групи слід розглядати окремо один від одного.

КАРБОН

Не дивлячись на невисокий вміст вуглецю ($2,3 \cdot 10^{-2}\%$), його загальна маса в земній корі $3,2 \cdot 10^{16} \text{ т}$ і значення його в житті природи велике. Він зустрічається в природі у вільному стані у вигляді простих речовин. Природний Карбон складається з двох нуклідів: ^{12}C (98,892 %) та ^{13}C (1,108 %). За міжнародною угодою 1960 р. нуклід Карбону ^{12}C затверджено еталоном для обчислення відносних атомних мас елементів: "вуглецева" одиниця – атомна одиниця маси (а. о. м.) – дорівнює 1/12 маси нейтрального нукліда Карбону ^{12}C : 1 а. о. м. = $1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

До складу природного Карбону входять також мізерні кількості радіокарбону ^{14}C . Цей нуклід безперервно утворюється в повітрі з азоту під дією космічних променів. Щорічно на Землі його утворюється близько 9,8 кг. Період напіврозпаду нукліда ^{14}C становить 5300 років. Оскільки за останні 20000 років інтенсивність космічного випромінювання практично незмінна, сталими є також темпи утворення радіоактивного Карбону. У повітрі він реагує з киснем і перетворюється на CO_2 , а в процесі фотосинтезу споживається рослинами, звідки з їжею потрапляє в організми живих істот. При відмиранні рослин і живих організмів він більше не нагромаджується, а поступово розкладається.

Алотропними модифікаціями карбону є алмаз, графіт, карбін, фулерени. Іноді до них відносять також аморфний вуглець, але рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що він складається з дрібних, по-різному орієнтованих у просторі кристалів графіту, і тому може вважатися особливою формою його існування. Разом з тим за фізичними властивостями аморфний вуглець дещо відрізняється від графіту.

Алмаз має атомну гранецентровану кубічну кристалічну ґратку, в якій кожен атом Карбону тетраедрично оточений аналогічними сусідніми атомами.

Кристал алмазу можна розглядати як велетенську каркасну полімерну молекулу C_∞ , в якій кожен атом Карбону перебуває у sp^3 -гібридизованому стані і сполучений з найближчими сусідніми атомами міцними двохелектронними ковалентними зв'язками. Міжядерна відстань C–C в алмазі становить 154 пм. Щільність алмазу $3,515 \text{ г/см}^3$. Відносно електричного струму поводить себе як абсолютний діелектрик (ширина забороненої зони 5,49 еВ) та водночас має значну теплопровідність. За звичайних умов алмаз є метастабільним, однак він

може існувати як завгодно довго без перетворення на стійку модифікацію – графіт. За високої температури у вакуумі або інертному середовищі без плавлення алмаз перетворюється на графіт. Цей процес відбувається досить швидко за температури понад 1800 °С, а за наявності домішок, наприклад слідів кисню, температура переходу значно знижується.

У природі алмаз утворився на великих глибинах при величезних тисках і високих температурах. У деяких місцях він "піднявся" на поверхню Землі у вигляді кімберлітових трубок. Вміст алмазів у породі дуже незначний. Так, у найбагатшій Кімберлійській копальні Капа з 2 т породи в середньому добувають 1 г алмазів, хоча є алмазовмісні породи, які в двадцять разів бідніші на алмази.

Алмаз – найтвердіша (твердість за шкалою Мооса 10) і найменш стислива з усіх відомих на Землі речовин. Він крихкий, здатність до пластичної деформації виявляє лише за високих температур. Зустрічаються кристали безбарвні або забарвлені у жовтий, коричневий, рожево-бузковий, зелений, блакитний, синій колір. Кристали можуть бути прозорі і непрозорі, для них характерний сильний блиск. Чисті прозорі алмази трапляються рідко, їх кількість не перевищує 5 % добутих. Ці алмази обробляють, надаючи їм певної огранки, і перетворюють на діаманти. Тьмяні, свинцево-сірі алмази називають бортами. До них належить більша частина видобутих алмазів. Їх застосовують для технічних цілей – буріння і шліфування надтвердих матеріалів, різання скла, виготовлення підшипників, точних інструментів, вушок, фільтрів для протягування дроту.

Графіт – жирний на дотик, м'який, легко дряпається нігтем (твердість за шкалою Мооса 1–2). Його щільність значно нижча, ніж алмазу і становить 2,1–2,3 г/см³. Графіт утворює сірі непрозорі, часто землісті маси, гарно сформовані кристали трапляються рідко. Він є добрим провідником теплоти й електрики. Теплота його згоряння на 0,84 кДж/моль нижча від теплоти згоряння алмазу, тому графіт є більш термодинамічно стабільною модифікацією вуглецю. У свою чергу це означає, що за умов кристалізації вуглецю насамперед має утворюватися графіт, тому розчинений у розплавленому залізі вуглець частково кристалізується у вигляді графіту і надає чавуну сірого кольору.

Для графіту характерна гексагональна кристалічна ґратка. Він має площинно-шарувату структуру, в якій плоскі сітки атомів Карбону

точно розміщуються одна над одною через один, чергуючись за типом АВАВ ...

У площині сітки ("паркету") кожен атом Карбону ковалентно сполучений з трьома сусідніми коротшим (і тому міцнішим, ніж в алмазі) зв'язком, довжина якого становить 142 пм. Плоскі паралельні сітки розміщені одна від одної на досить великій відстані – 334,5 пм і зміщені одна відносно одної так, що над серединою кожного шестикутника однієї площини лежить атом Карбону сусідньої сітки. Зв'язки між сітками слабкі, їх енергія становить 16,75 кДж/моль (тобто має порядок величин міжмолекулярних сил), тоді як енергія зв'язку С–С в шарах – 167,6 кДж/моль. Мала твердість графіту зумовлена легким зрушенням уздовж площин, які можна умовно провести посередині між сітками. Саме тому графіт легко ділиться на лусочки (його використовують як тверде мастило). Атом Карбону у графіті перебуває в sp²-гібризованому стані, тоді як одноелектронна р_z-орбіталь залишається атомною. Подібно до бензолу такі р-орбіталі залучаються до утворення багатоцентрового нелокалізованого π-зв'язку, але якщо у бензолі цей зв'язок є шестицентровим, то у графіті він делокалізований у межах величезного числа атомів Карбону однієї сітки. Такий зв'язок нагадує металічний, тому графіт має велику електропровідність у напрямку просторового розміщення вуглецевих шарів. Водночас перпендикулярно до площин сіток графіт є діелектриком, що є яскравим прикладом анізотропії кристалів. Електропровідність графіту становить 10 % електропровідності ртуті, тоді як теплопровідність графіту втричі вища.

Графіт – найбільш тугоплавкий із простих речовин (t_{пл} = 4492 °С за тиску 10 МПа; за атмосферного тиску вуглець сублімує при температурі 3700 °С без плавлення).

Графіт застосовують в основному як електропровідну, інертну в хімічному відношенні, тугоплавку речовину, а також у будівництві ядерних реакторів; з нього виготовляють електроди для електролізу та хімічних джерел струму, тиглі для плавлення тугоплавких матеріалів, стійкі фарби, спеціальні мастильні матеріали, а також олівці.

Кристалічна ґратка графіту відповідає ідеальному кристалу, тоді як реально залежно від умов утворюються вуглеграфітові матеріали з дещо викривленою структурою. Зокрема, одержані та широко використовуються склоподібна форма графіту (склографіт), пірографіт – матеріал із сильною анізотропією тепло- та електропровідності (параметри цих властивостей різняться залежно від напрямку майже на

два порядки), тонке й міцне графітове волокно (з нього виготовляють тканину, яка витримує за відсутності окисників нагрівання до температури 2000 °C). Внаслідок того, що шари атомів Карбону в графіті розташовані далеко один від одного, в його кристалічну ґратку можуть вкорінюватися різні атоми або молекули. При цьому структура графіту зберігається й утворюються сполуки вкорінення, які називають графітидами. Нині добуто величезне число таких сполук з металами, неметалами, оксидами, основами, кислотами, солями, комплексними сполуками. Найчастіше (але не завжди) взаємодія відбувається за підвищених температур і спричинює утворення речовин, в яких реагент розміщується між шарами вуглецевих сіток, збільшуючи відстані між ними. Спектр властивостей таких речовин змінюється в широких межах. Так, продукт взаємодії графіту з надлишком розплавленого калію має вигляд бронзи і відповідає складу C_8K . Вкорінення атомів калію не викривлює "паркетини", а лише зміщує їх так, що утворюється структура AAA... . У хімічному відношенні ця речовина надзвичайно реакційно здатна, спалахує на повітрі та з вибухом руйнується водою. Подібні речовини утворюють рубідій і цезій. Натрій, навпаки, з графітом взаємодіє важко, а літій – майже не взаємодіє. Одну з найстійкіших сполук графіт утворює зі фтором за температури близько 420 °C. При цьому виникає речовина, склад якої наближається до CF . У ній атоми фтору також шарами розміщуються між сітками атомів Карбону. Очевидно, що свою p_z -одноелектронну орбіталь у монофторкарбоні Карбон використовує для утворення π -зв'язку з атомом Флуору. У разі видалення з графітидів вкорінених реагентів графіт знову відновлює свою попередню структуру.

Карбін – це штучна алотропна модифікація вуглецю. Він був добутий каталітичним окисненням ацетилену. Розрізняють α -карбін (поліін), який містить ланцюги з ацетиленовими фрагментами $-C\equiv C-C\equiv C-$, та β -карбін (полікумулен) $=C=C=C=$ зі sp -гібридизованими атомами Карбону. α -Карбін – чорний дрібнокристалічний порошок щільністю 3,23-3,30 г/см³ з напівпровідниковими властивостями. Його електропровідність зростає при освітленні. Відстані між ланцюгами в карбіні (295 пм) менші, ніж між шарами графіту. Ці ланцюги дуже слабо взаємодіють між собою. Карбін – це найстійкіша форма вуглецю. Теплота його згоряння (360 кДж/моль) менша порівняно з графітом (393 кДж/моль) внаслідок ефекту спряження зв'язків. Розрізнити α - і β -карбін можна за реакцією

взаємодії з озоном. Так, за цих умов α -карбін окиснюється до шавлевої (оксалатної), а β -карбін – до вугільної (карбонатної) кислоти. Карбін знайдено у природі у вигляді мінералу чаюїту.

Фулерен (букібол) утворюється при випаровуванні графіту електричною дугою в гелієвому середовищі. Виділено дві форми – жовто-коричневий фулерен C_{60} та червоно-коричневий кластер C_{70} .

Фулерен має дивну, невласливу іншим модифікаціям вуглецю, здатність розчинятися у різних органічних розчинниках. Фулерен кристалізується з гексану у вигляді маленьких чорних кубів. Його щільність становить 1,65 г/см³, тобто вдвічі менша, ніж алмазу. Він не плавиться до температури 360 °C і є абсолютно стійким на повітрі. Кулька C_{60} має величезну міцність. Кристали фулерену мають гранецентровану кубічну ґратку і не змінюються навіть під тиском 20 ГПа. "Конструкція" фулерену складається з 20 шестикутників та 12 п'ятикутників, причому два шестикутники й один п'ятикутник сходяться в одній вершині. Довжина зв'язку C–C на спільному для двох шестичленних циклів ребрі, становить 143,2 пм, а між п'яти- і шестичленним циклами – 138,8 пм. Кожен атом Карбону в такій "конструкції" перебуває в sp^2 -гібридизованому стані, а одноелектронна p_z -атомна орбіталь, як і в графіті, утворює нелокалізований π -зв'язок, що охоплює всю кластерну молекулу. Фулерен виявився надзвичайно хімічно стійким. Навіть дуже агресивний фтор повільно приєднується до нього в кілька стадій. Лужні метали здатні віддавати фулерену електрони і перетворювати його на гексааніон. Одержано його сполуки складу $C_{60}H_{36}$ і $C_{60}(CH_3)_{24}$, водорозчинні аміни та ін. Подібно до ненасичених вуглеводнів фулерен досить активно утворює π -комплекси з перехідними металами.

Середні відстані від атомів Карбону до центра поліедра становлять 351,2 пм і, отже, радіус його внутрішньомолекулярної порожнини перевищує 500 пм. Цього достатньо для розміщення в ній яких завгодно атомів та малих молекул. Було доведено, що коли графіт, попередньо насичений сіллю металу, випаровується в лазерному промені, то частково утворюються складні іони $C_{60}Me$ ($Me - La, Ca, Ba, Sr, Na, K, Cs, U$). Можливість утворення такого типу сполук під час випаровування графіту викликає у вчених занепокоєння, оскільки подібні сполуки могли виникнути під час аварії на Чорнобильській АЕС, коли горів графіт реактора. Якщо всередину кульки фулерену потрапили довгоживучі радіонукліди, то це може призвести до катастрофічних наслідків, адже вуглецевий кластер легко проникає

крізь біологічні мембрани всередину клітин. Дослідження властивостей фулерену цікавить не лише хіміків, а й фізиків. На його основі вони розроблюють матеріали з надпровідниковими властивостями.

Найбільш розповсюджені вуглевмісні мінерали – карбонати лужноземельних металів. Найпоширеніший серед них – кальцит CaCO_3 , який на окремих ділянках Землі утворює величезні скупчення у вигляді вапняку, мармуру, крейди тощо. Серед інших можна назвати магнезит MgCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ та важкі шпати FeCO_3 , MnCO_3 , ZnCO_3 . Зрідка у природі трапляються основний карбонат міді $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (малахіт) та сода Na_2CO_3 . Основну масу природного Карбону (понад 99 %) містять саме карбонатні породи.

Наступними за ними по сумарному вмісту вуглецю є каустобіоліти (10^{16} т). Це загальна назва усіх горючих корисних копалин біогенного походження. Основна частина каустобіолітів знаходиться в горючих сланцях у вигляді керогенів – продуктів розкладу біомаси. Викопне вугілля (антрацити, кам'яне і буре вугілля) є продуктом обвуглення керогенів. Найбагатшим на Карбон серед них є антрацит, вміст Карбону в якому перевищує 90 %. Антрацит – це геологічно найстаріше вугілля. Кам'яне вугілля молодшого віку містить 4-6 % Фосфору, 5-18 % Оксигену, 0,5-1,5 % Нітрогену та 75-90 % Карбону. У бурому вугіллі вміст Карбону становить 65-75 %, у торфі – 55-65 %.

Каустобіолітами є природний газ і нафта. Горючий газ містить 80-99% метану. Він утворюється в анаеробних умовах за рахунок розкладання органічних решток бактеріями. В окремих болотних газах вміст метану може сягати 90%. У термокаталітичній зоні утворюється метан, етан, пропан, рідкі та тверді вуглеводні. Нижче, на глибині 6 км, температура піднімається до 200°C і тому тут рідкі вуглеводні піддаються повільному розкладанню, основним продуктом якого є метан. Загальна кількість сконцентрованих у покладах газів - $4 \cdot 10^{11} \text{ т}$, а на частку метану та інших вуглеводнів припадає $3,4 \cdot 10^{11} \text{ т}$.

Основні хімічні форми вуглецю в гідросфері – розчинений у воді діоксид вуглецю і гідрокарбонат – іон. У воді гідросфери концентрація вуглекислого газу $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрація гідрокарбонатів в морській воді 10^{-3} моль/л, а у воді річок $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. У гідросфері вуглекислий газ міститься в деяких мінеральних водах (Свалява, Лужанська, Єсентуки, Боржомі).

Атмосфера містить вуглець у вигляді діоксиду вуглецю з об'ємною часткою 0,03%. Вміст вуглецю в атмосфері нижчий, ніж у

гідросфері, і приблизно дорівнює масі цього елемента в біомасі Землі і в гумусі ґрунту.

Атмосфера і гідросфера інтенсивно обмінюються вуглекислим газом. В гідросфері вуглекислоти і гідрокарбонатів значно більше, вона є буферною системою, яка підтримує вміст вуглекислого газу в атмосфері на досить постійному рівні.

Визначальну роль в природному кругообігу вуглецю відіграють наземні рослини і фітопланктон. Вони є автотрофами, які використовують енергію Сонця і фотосинтез для отримання усіх біологічно важливих речовин із неорганічних сполук. Рослини і фітопланктон асимілюють вуглекислий газ атмосфери і гідрокарбонати гідросфери, перетворюючи їх в біомасу. Річний обмін вуглецю за рахунок приросту біомаси і відмирання живих організмів складає $2 \cdot 10^{11} \text{ т/рік}$.

Одним із основних джерел надходження вуглекислого газу в атмосферу є дихання рослин і фітопланктону. Цей потік із біомаси в атмосферу складає $1 \times 10^{11} \text{ т/рік}$.

Деструкція органічної речовини, в якій головну роль відіграють риби і бактерії, починається з відмирання організмів або їх частин (листовий опад, стебла рослин, гілки, коріння). Утворені в результаті їх життєдіяльності частково деструктовані органічні речовини у вигляді гумусу ґрунтів підлягають тривалій еволюції, відчуваючи вплив ґрунтової фауни і мікроорганізмів та кисню. Кінцевим результатом ланцюга перетворення біомаси є вуглекислий газ, який знову надходить у атмосферу.

Гідрокарбонати морських вод перетворюють в карбонати мушлі молюсків, кістяки коралів і інших морських організмів. З часом, осівши на морському дні, карбонати утворюють гірські породи. Не деструктовані залишки наземної рослинності утворюють торф, який у результаті складних геохімічних процесів перетворюється в буре вугілля, потім у кам'яне, антрацит або нафту. Повільні процеси утворення карбонатів і каустобіолітів виводять вуглевмісні речовини із швидкого обміну з атмосферою і гідросферою, складаючи 2% цього обміну. Але повільні геологічні процеси знову залучають цей вуглець у кругообіг.

Якими б не були форми каустобіолітів, перша стадія їх біохімічного утворення з органічних речовин однакова. Вона полягає у руйнуванні полімерних органічних сполук до структурних одиниць – мономерів. Процес відбувається двома різними шляхами: в умовах

значного доступу кисню під дією аеробних бактерій розпад протікає швидко; при обмеженому доступі кисню на дні моря з інтенсивним сірководневим зараженням розклад органічної речовини протікає повільно. Утворення каустобіолітів супроводжується виникненням гумусових речовин, які поділяються на три групи: гумінові і фульвокислоти, гуміни. Вони відсутні в складі рослинних і тваринних тканин і є продуктами синтезу простих органічних сполук, які з'являються при розкладі тваринних і рослинних залишків. В чорноземах переважають гумінові кислоти, в опідзолених – фульвокислоти. Гумінові кислоти сприяють концентрації розсіяних елементів, підтримують відновні умови в області осадкоутворення за рахунок виділення сірководню і метану.

Гумінові та фульвокислоти об'єднують під загальною назвою гумінові кислоти. Вони складають значну частину органічних речовин природних вод і є складними сумішами біохімічно стійких високомолекулярних поліфункціональних сполук, до складу яких входять вуглець, кисень, водень, азот та сірка.

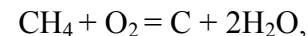
За хімічною природою гумінові кислоти схожі з торф'яними і ґрунтовими гумусовими кислотами, що свідчить про їх генетичний зв'язок. Гумінові кислоти містять складні циклічні структури та різні функціональні групи: гідроксильні, карбонільні, карбоксильні, аміногрупи тощо. Молекулярна маса гумінових кислот коливається в межах від 500 до 200000 атомних одиниць. До їх складу входить 50-60% органічного вуглецю. Вони забарвлені у темнокоричневий колір і розчиняються у воді. При $pH=2$ утворюють осади. Фульвокислоти – це сполуки типу оксикарбонових кислот з відносно меншим вмістом атомів вуглецю і більш виявленими кислотними властивостями. До їх складу входить 40-50% органічного вуглецю, вони забарвлені в жовто-коричневий колір і розчиняються у воді.

Головним джерелом надходження гумусових кислот у природні води є ґрунти та торф'яники, з яких вони вимиваються дощовими та болотними водами. Значна частина гумусових кислот потрапляє у водоймища разом із пилом і утворюється безпосередньо у водоймищах унаслідок процесу трансформації живої речовини (розкладу рослинного матеріалу).

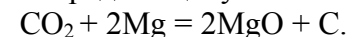
Гумінові і фульвокислоти містяться в поверхневих водах у розчиненому, колоїдно-дисперсному стані та у вигляді зависів. Співвідношення між цими формами залежить від хімічного складу вод, величини pH і визначається біологічною ситуацією у водоймищі. Краща

розчинність фульвокислот у порівнянні з гуміновими призводить до того, що концентрація фульвокислот у воді більша по відношенню до гумінових сполук. Гумінові і фульвокислоти утворюють внутрішньокмплесні сполуки з іонами заліза, міді, цинку, так звані гумати і фульвати.

У промисловості добувають аморфний вуглець, алмаз і графіт. Так, для штучного добування графіту суміш вугілля з кварцом SiO_2 нагрівають в електричних печах струмом силою в кілька тисяч ампер упродовж 12-24 год. За цих умов з розплаву кристалізується графіт. Важливими для техніки видами аморфного вуглецю (чорного вуглецю) є кокс, деревне вугілля, кісткове, тваринне та кров'яне вугілля, кіптява (сажа). Для добування аморфного вуглецю за високої температури без доступу повітря нагрівають деревину або інші органічні речовини. Сажу можна також добути внаслідок неповного згоряння органічних речовин:



або спалювання магнію в середовищі вуглекислого газу:



Останній спосіб можна використати для добування вуглецю в лабораторії.

Електронна конфігурація валентних підрівнів атома Карбону $2s^2 2p^2$, у нормальному стані він має два неспарених електрони. У цьому стані він утворює три ковалентні зв'язки, два з яких встановлюються за обмінним механізмом, а один – за донорно-акцепторним (зокрема, такий зв'язок реалізується в молекулі CO). Водночас Карбон рідко буває двовалентним, оскільки його атоми легко збуджуються, внаслідок чого s-електрон переміщується на вакантну p-орбіталь. Виникає стан, у якому на чотирьох валентних орбіталях атома Карбону перебувають чотири неспарені електрони.

Енергія, необхідна для збудження, компенсується енергією, яка виділяється внаслідок утворення двох додаткових ковалентних зв'язків. Різниця енергій s- і p-електронів усувається sp -, sp^2 - або sp^3 -гібридизацією, якій атом Карбону піддається залежно від партнера по хімічному зв'язку. Тому Карбон у переважній більшості своїх сполук (як і у простих модифікаціях) поводить як чотиривалентний елемент. Оскільки в його атомі відсутні d-орбіталі, то максимальна валентність Карбону також дорівнює чотирьом.

Тільки два елементи: Карбон і Гідроген мають однакові кількості валентних електронів і валентних орбіталей. Зв'язки за їх участю є

особливо стійкими відносно будь-яких збуджень з боку інших електронів чи вакантних орбіталей. Саме тому і Гідроген, і Карбон утворюють найбільшу кількість хімічних сполук між собою та з іншими елементами.

Між атомами Карбону можуть утворюватися σ -зв'язки, які є найміцнішими порівняно з гомоатомними зв'язками інших елементів, здатних утворювати такі ланцюги.

Цим зумовлена надзвичайна поширеність і різноманітність похідних Карбону. Серед гетерозв'язків атомів Карбону найпоширенішими є зв'язки C–H внаслідок їх великої міцності (441,2 кДж/моль), Карбон здатний утворювати також кратні зв'язки.

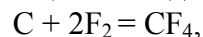
Електронегативність Карбону становить 2,5 і є проміжною величиною між електронегативностями найбільш електропозитивних і електронегативних елементів, хоча все ж таки ближча до останніх. Тому навіть за максимальної поляризації атомів Карбону в його сполуках не виникають самостійні іони C^{4+} і C^{4-} . Ефективні заряди на атомах Карбону в усіх його відомих сполуках значно менші за 1, тобто всі сполуки Карбону малополярні.

Карбон у вигляді простих речовин вже використав свої валентні електрони, утворивши полімерні структури алмазу і графіту. Теплота атомізації графіту надзвичайно висока і становить 715,5 кДж/моль, тому Карбон потрібно "змушувати" утворювати зв'язки з іншими елементами. Отже, за звичайних умов у вигляді своїх кристалічних форм він є абсолютно хімічно інертним. Це зумовлює той факт, що незалежно від модифікації, в якій він перебуває, вуглець не, має ні смаку, ні запаху, надзвичайно важко плавиться і випаровується, не розчиняється у всіх звичайних розчинниках. Він добре розчиняється лише в багатьох розплавлених металах, наприклад у залізі, кобальті, нікелі, платинових металах, а при охолодженні розплавів знову кристалізується у формі графіту.

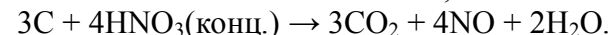
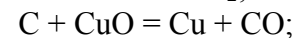
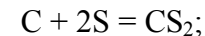
Його хімічна активність дещо підвищується в разі переходу від алмазу до аморфного вуглецю, який може зайнятися в атмосфері кисню при порівняно незначному нагріванні:



З фтором аморфний вуглець взаємодіє вже за звичайних умов:



і лише за високих температур реагує з багатьма елементами – металами, воднем, киснем, сіркою, силіцієм, бором, оксидами металів та солями, а також окиснюється концентрованою нітратною кислотою, наприклад:



У сполуках з неметалами Карбон переважно має ступінь окиснення +4, іноді +2 чи +3. У сполуках з металами він електронегативний:

+4: CO_2 ; H_2CO_3 , карбонати, CF_4 (F, Cl, Br, I), CS_2 ;

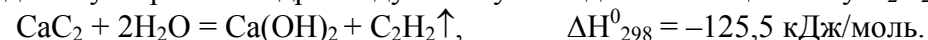
+2: CO, $HCOOH$, HCN ;

0: алмаз, графіт, карбін, фулерен;

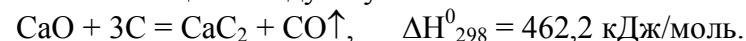
-4: Al_4C_3 , CH_4

Карбіди – це бінарні сполуки Карбону з більш електропозитивними елементами – металами, Силіцієм, Бором. Вони утворюються лише в разі високотемпературної взаємодії вуглецю з елементами (але технологічно частіше – вуглецю з оксидами). Здебільшого карбіди добре кристалізуються із розплавів і всі без винятку є твердими речовинами. Умовно за будовою, характером зв'язку та хімічною поведінкою карбіди можна поділити на три великі класи: іонні, ковалентні та металоподібні карбіди вкорінення.

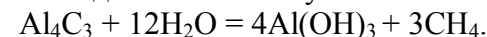
Іонні карбіди іонними називають лише умовно. Вони поділяються на ацетиленіди (найпоширеніший тип), метаніди та карбіди, які руйнуються кислотами з утворенням суміші вуглеводнів і водню. Ацетиленіди утворюються найактивнішими металами і містять у своєму складі двовалентний іон C_2^{2-} . Вони легко екзотермічно руйнуються водою з утворенням гідроксиду металу та виділенням ацетилену C_2H_2 :



Найчастіше застосовують кальцій карбід CaC_2 , щорічні обсяги світового виробництва якого перевищують 5 млн тонн. Його використовують для добування ацетилену в газозварюванні, а також як відновник у металургії. Одержують кальцій карбід в електричних печах під час спікання кальцій оксиду з вугіллям:



Метаніди відомі тільки для берилію та алюмінію (Be_2C , Al_4C_3). Під час взаємодії з гарячою водою або розбавленими розчинами кислот вони розкладаються з виділенням метану:

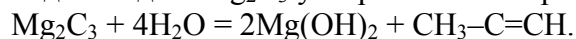


Прикладами карбідів третього типу є Fe_3C , Co_3C та деякі інші. Кислотами вони руйнуються відповідно до рівняння:



Водночас утворюються й інші газоподібні вуглеводні.

До окремого типу слід віднести магній карбід Mg_2C_3 , який утворюється з MgC_2 за умов відщеплення вуглецю при температурі 500 °С. Під час взаємодії з водою Mg_2C_3 утворює чистий пропін:



Ковалентні карбіди мають атомну кристалічну ґратку, тому вони надзвичайно тверді й хімічно інертні. Найпоширенішими є сполуки із Силіцієм (SiC) і Бором (B_4C), які є неорганічними полімерами і досить широко застосовуються в техніці. Карборунд SiC має високі твердість та зносостійкість, хімічно надзвичайно інертний. Карбід B_4C дуже твердий (наближається до алмазу) і хімічно стійкий.

Металоподібні карбіди вкорінення утворюють Хром, Молібден, Вольфрам, Ванадій, Ніобій, Тантал та інші елементи. Подібно до металів вони є провідниками електричного струму, дуже тверді та тугоплавкі, надзвичайно хімічно інертні. Атоми Карбону в них вкорінилися між вузлами кристалічної ґратки металів, їх склад часто не відповідає звичайним валентним станам атомів елементів, а іноді вони взагалі не мають певної стехіометрії і належать до бертолідів, наприклад $\text{TiC}_{0,6-1,0}$, $\text{VC}_{0,58-1,0}$. Прикладами металоподібних карбідів вкорінення є: Mn_4C , Mn_3C , Mn_8C_3 ; Cr_3C_2 , Cr_7C_3 ; MoC , Mo_2C , WC , W_2C ; VC ; NbC , Nb_2C ; TaC , Ta_2C .

Карбіди NbC та TaC плавляться відповідно за температур 3500 °С і 3900 °С і належать до найбільш тугоплавких з усіх відомих неорганічних сполук. Карбіди вольфраму і танталу надзвичайно тверді, їх застосовують для виготовлення надтвердих сплавів. Такі карбіди руйнуються лише окиснювальними лужними розплавами:



У цій реакції окиснюється сполука WC . У подібних випадках умовно приймають, що ступені окиснення вольфраму і Карбону дорівнюють нулю. Тоді Вольфрам має віддати 6 електронів, Карбон – 4 електрони, а разом молекула WC віддає 10 електронів молекулі кисню, яка приєднує від молекули WC 4 електрони. Основні коефіцієнти – 2 перед WC і 5 – перед киснем.

Отже, серед карбідів дуже мало таких, які відповідали б найпростішому і найочікуванішому складу, наприклад Na_4C чи Ca_2C .

Це пояснюється дуже малою стійкістю іона C^{4-} . Для ізоелектронних (таких, що мають однакове число електронів) іонів II періоду в разі збільшення їх негативного заряду спостерігається швидке зростання радіуса іона, пм: F^- (134), O^{2-} (135), N^{3-} (171), C^{4-} (260). Це зумовлено зменшенням заряду ядра в напрямку до Карбону. Співвідношення між числами електронів і протонів у іоні F^- дорівнює 10:9, а в іоні C^{4-} – лише 10:6. Тому електрони іона C^{4-} притягуються до ядра атома значно меншим позитивним зарядом, що призводить до більш дифузного їх розподілу в просторі і, відповідно, дає більший іонний радіус.

На властивості простих аніонів істотно впливає їх здатність до поляризації, яка залежить від того, наскільки легко деформується електронна оболонка іона під дією зовнішнього електричного поля. Здатність до поляризації простих аніонів, що мають електронну будову атомів благородних газів, прямо пропорційна іонному об'єму, тому іон C^{4-} порівняно з іоном F^- має набагато більшу здатність до поляризації. Якби іон C^{4-} взаємодіяв, наприклад, з іоном Ca^{2+} з утворенням зв'язку, то, за розрахунками, ступінь іонності такого зв'язку становив би всього 32 %. Отже, якби іон C^{4-} міг існувати, він мав би або втратити свої електрони, або надати їх для утворення ковалентного зв'язку із сусідніми катіонами. Лужні метали, катіони яких здатні до поляризації та утворення ковалентного зв'язку дуже незначною мірою, не можуть стабілізувати високозарядні аніони типу C^{4-} , тому навіть ацетиленіди лужних металів, у яких іонний заряд делокалізований на двох атомах Карбону, дуже нестійкі і мають винятково велику реакційну здатність.

Енергія зв'язку Карбону з Гідроеном (416 кДж/моль) за величиною поступається лише зв'язкові C--F . Сполуки Карбону з Гідроеном (вуглецю з воднем) називають вуглеводнями. Їх загальна кількість перевищує 5 млн., і хімія цих сполук є предметом вивчення органічної хімії. Найпростішим серед вуглеводнів є метан. Крім того, велика група металів утворює з Карбоном ацетиленіди, які можна розглядати як похідні ненасиченого вуглеводню – ацетилену. В молекулі ацетилену C_2H_2 атоми Карбону сполучені потрійним зв'язком, енергія якого дуже висока і становить 839 кДж/моль, а довжина – мала (120 пм).

Метан CH_4 за звичайних умов – безбарвний газ, без запаху і смаку ($t_{\text{кип}} = -161^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -182,5^\circ\text{C}$). Молекула його порівняно невелика і неполярна. Саме завдяки цьому він важко скраплюється і погано розчиняється у воді. Потреби в синтезі метану звичайно не виникає,

хоча його можна синтезувати. Реакція вуглецю з воднем хоча й екзотермічна, але має оборотний характер і за звичайних умов не відбувається:

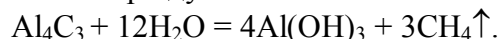


У бік утворення метану реакція йде під час нагрівання реагентів за наявності подрібненого нікелевого каталізатора за високих тисків.

У лабораторії метан можна добувати нагріванням суміші натрій ацетату з натронним вапном (суміш CaO і NaOH):



або гідролізом алюміній карбід:



Метан легко займається на повітрі, у суміші з киснем згоряє світло-блакитним полум'ям з виділенням великої кількості теплоти:



Суміші метану з повітрям вибухонебезпечні. З наведеного рівняння видно, що найбільш вибухонебезпечною є суміш одного об'єму метану з двома об'ємами кисню. Таке співвідношення легко досягається, і тому слід бути дуже обережним при користуванні природним газом. Суміш метану з повітрям за звичайного тиску спалахує за температури близько 700°C . Метан – отруйний газ, але він не має запаху, тому до природного газу додають невелику кількість меркаптану, що має неприємний запах.

У хімічному відношенні метан, як і інші насичені вуглеводні, за звичайних умов дуже інертний. Він не окиснюється такими сильними окисниками, як розчини KMnO_4 і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Важливими є реакції його часткового окиснення:



У промисловості за такими реакціями добувають водень.

Метан з водою за температури нижчої від 0°C кристалізується у формі клатрату (сполука включення), що має приблизний склад $\text{CH}_4 \times 5,75\text{H}_2\text{O}$. Утворення цієї сполуки слід урахувати при експлуатації газопроводів. Газ має бути сухим, оскільки наявність вологи може призвести до закупорення газопроводу кристалогідратом.

З Оксигеном Карбон утворює кілька ланцюгових сполук: CO , CO_2 , C_3O_2 , C_5O_2 , C_6O_9 та циклічні сполуки $\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ і $(\text{C}_4\text{O}_3)_n$. До неорганічних

сполук Карбону відносять його оксид (II) та оксид (IV), а решта є похідними органічних сполук.

Карбон (IV) оксид (вуглекислий газ) CO_2 утворюється під час горіння вугілля та всіх органічних речовин. У промисловості його добувають випалюванням вапняку:



Лабораторним способом добування CO_2 є взаємодія мармuru із хлоридною кислотою, яку проводять в апараті Кіппа:



За звичайних умов Карбон (IV) оксид – безбарвний негорючий газ зі слабким кислуватим запахом і смаком. Він значно важчий за повітря (питома густина за повітрям становить 1,529), тому за відсутності руху повітря CO_2 нагромаджується на дні ємкостей, де він утворюється (бродильні, колодязні шахти тощо). CO_2 не підтримує дихання, а за концентрації понад 3 % спричинює важкий розлад роботи організму. За концентрації CO_2 понад 10 % людина непритомніє і може наступити смерть через зупинку дихання.

За температури 20°C та тиску 5,7 МПа CO_2 легко скраплюється в безбарвну рухому рідину густиною $0,766 \text{ г/см}^3$. У скрапленому стані його зберігають у балонах, пофарбованих у чорний колір з жовтим написом "вуглекислий газ". У разі швидкого випаровування CO_2 утворюється, так званий, сухий лід, який у спресованому стані повільно випаровується і тому його використовують як ефективний охолоджувальний засіб. Сублімація "сухого льоду" за звичайних умов відбувається за температури $-78,48^\circ\text{C}$, але якщо зовнішній тиск становить 506,6 кПа, то він плавиться за температури $-56,7^\circ\text{C}$.

Вуглекислий газ складається із симетричних трьохатомних лінійних неполярних молекул $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ з міжядерною відстанню $\text{C}-\text{O}$ 113 пм. У молекулі CO_2 реалізується sp-гібридизація атома Карбону: два σ -зв'язки утворюються внаслідок перекривання двох sp-гібризованих орбіталей атома Карбону та двох $2p_x$ -орбіталей атома Оксигену. Два інші локалізовані π -зв'язки утворюються внаслідок перекривання $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталей атома Карбону з $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталами двох атомів Оксигену. З хімічного погляду CO_2 є досить інертним. Він не підтримує горіння, оскільки є кінцевим продуктом горіння звичайних вуглецевих видів палива (тому його застосовують для гасіння полум'я). У середовищі CO_2 продовжують горіти лише ті елементи, спорідненість до Оксигену яких більша, ніж Карбону, наприклад магній:

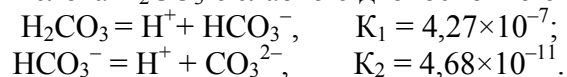


За звичайних умов вуглекислий газ добре розчиняється у воді (близько 1:1 за об'ємом). Його насичений водний розчин має концентрацію 0,04 М відносно CO_2 , рН такого розчину дорівнює 3,7. У разі розчинення CO_2 у воді частково утворюється карбонатна (вугільна) кислота, ангідридом якої є вуглекислий газ:



Рівновага цієї взаємодії дуже зміщена вліво, тому в розчині більша частина CO_2 перебуває в розчиненому стані. Смак цього розчину ми відчуваємо, коли п'ємо звичайну газовану воду.

Вугільна кислота H_2CO_3 є слабкою двохосновною кислотою:

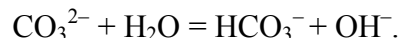


У водному розчині вона переважно дисоціює з утворенням іонів H^+ та HCO_3^- . При нагріванні рівновага зміщується у бік практично повного вилучення CO_2 з розчину (вліво), а в лужному середовищі внаслідок зв'язування H^+ -іонів – вправо.

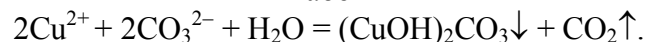
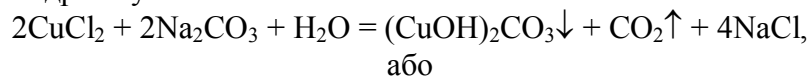
Вугільній кислоті відповідають два типи солей – карбонати, які містять іони CO_3^{2-} , та гідрогенкарбонати (гідрокарбонати), які містять іони HCO_3^- . Більшість солей карбонатної кислоти безбарвні.

В аніоні CO_3^{2-} атом Карбону перебуває у стані sp^2 -гібридизації. р-Електрони, яких у кожного атома залишається по одному, утворюють делокалізовані π -р-зв'язки, що істотно збільшує міцність комплексу. Іон CO_3^{2-} плоский згідно зі sp^2 -гібридизацією.

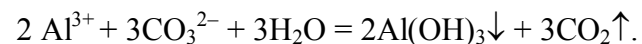
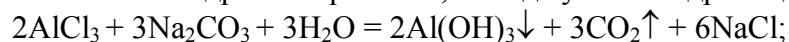
Серед карбонатів розчинними у воді є лише солі лужних металів (за винятком Li_2CO_3) та амонію. У розчинах карбонати сильно гідролізують:



Найхарактернішими нерозчинними карбонатами є солі Кальцію, Стронцію і Барію. Дуже часто реакції подвійного обміну між солями металів і розчинними карбонатами ускладнюються внаслідок перебігу реакцій гідролізу:



Інколи при цьому (для іонів Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}) не утворюються навіть гідроксокарбонати, а осаджуються гідроксиди:



Термічно карбонати тим стійкіші, чим активнішими є метали, що їх утворюють. Так, Na_2CO_3 плавиться без розкладу, CaCO_3 розкладається на CaO і CO_2 за температури 825°C , а Ag_2CO_3 – за температури 100°C (тут простежується аналогія з нітратами).

Під дією сильних кислот усі карбонати руйнуються з виділенням CO_2 . Цю реакцію часто використовують у геології при пошуках мінералів: якщо знайдений мінерал "кипить" під дією кислоти, то цей мінерал є карбонатом. Усі відомі гідрогенкарбонати є розчинними. У природі вони повільно утворюються внаслідок взаємодії нерозчинних карбонатів з карбонатною кислотою:



тому вони завжди входять до складу природної води.

Найуживанішою серед гідрогенкарбонатів є питна сода NaHCO_3 . Гідроліз її майже не відбувається, і реакція розчину практично нейтральна. Це може бути свідченням того, що насправді перша константа дисоціації карбонатної кислоти має набагато більшу величину, ніж наведено вище (іноді для H_2CO_3 наводять значення $K_1=10^{-4}$). Подібно до карбонатів гідрогенкарбонати руйнуються сильними кислотами. В разі нагрівання понад 60°C вони починають розкладатися з виділенням вуглекислого газу:



Цю властивість гідрогенкарбонатів застосовують у вогнегасниках. Крім того, на процесі термічного розкладу гідрогенкарбонатів ґрунтується один зі способів усунення твердості води.

Характерним для Карбону є утворення оксиду (II) під час взаємодії карбон (IV) оксиду з розжареним вугіллям:



Стан рівноваги цієї реакції залежить від температури: нижче 400°C він практично повністю зміщений вліво, а за температури понад 1000°C – вправо. За звичайних умов CO – надзвичайно стійка речовина.

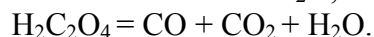
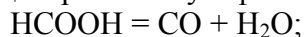
У промисловості карбон (II) оксид у великих кількостях добувають у формі генераторного або водяного газів. Генераторний газ утворюється внаслідок неповного згоряння кам'яного вугілля або коксу у великих печах, які називають генераторами. Він містить суміш газів: 25 % CO , 70 % N_2 , 4 % CO_2 , решта – водень, метан, кисень. Для

добування водяного газу водяну пару пропускають над розжареним вугіллям:



Крім того, у великих кількостях CO утворюється як побічний продукт неповного згорання метану або під час добування кальцій карбиду.

У лабораторних умовах CO добувають розкладом формиатної (мурашиної) чи оксалатної (щавлевої) кислоти або дією на ці кислоти (чи їхні солі) гарячої концентрованої сульфатної кислоти:



Молекула CO – одна з найстійкіших серед відомих молекул, вона витримує нагрівання до температури 6000 °С. Енергія зв'язку (1069 кДж/моль) відповідає потрійному зв'язку між атомами Карбону і Оксигену.

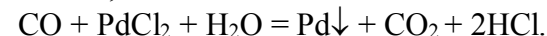
Два зв'язки між цими атомами утворюються завдяки спарюванню двох неспарених електронів атома Карбону та двох електронів атома Оксигену; електронна густина зміщується у бік атома Оксигену; ще один зв'язок виникає за донорно-акцепторним механізмом: двохелектронна орбіталь атома Оксигену перекривається з вільною електронною орбіталлю атома Карбону. Ця електронна густина зміщується в бік атома Карбону і тому загалом молекула CO є малополярною ($\mu = 37 \times 10^{-31}$ Кл·м). Малі полярність та здатність до поляризації зумовлюють низьку температуру кипіння (–191,5 °С) і малу розчинність у воді (3,3 об'єму CO у 100 об'ємах води).

Оксид CO (чадний газ) – надзвичайно отруйний газ. Гемоглобін крові, зв'язаний із CO, втрачає здатність приєднувати кисень і переносити його до тканин та органів. Небезпека отруєння чадним газом посилюється тим, що він не має запаху. У разі легкого отруєння CO протиотрутою є свіже повітря.

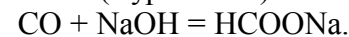
Вміст чадного газу в повітрі не повинен перевищувати 0,02 мг/л. Деяку кількість CO містять вихлопні гази автомобілів, що сильно забруднюють атмосферу великих міст. З огляду на це найактуальнішою проблемою є створення екологічно, чистого автомобіля. Нині переважають два напрями вирішення цієї проблеми: створення електромобіля на хімічних джерелах струму та обладнання звичайних автомобілів каталітичними пристроями, здатними допалити CO та інші шкідливі домішки вихлопних газів. Такі пристрої розроблено, проте

широкому впровадженню перешкоджає їх висока вартість, оскільки вони містять платинові метали.

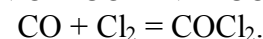
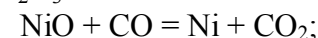
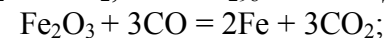
Наявність чадного газу в повітрі можна виявити барботуванням його крізь розчин PdCl₂, який за наявності CO темнішає:



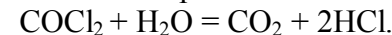
За звичайних умов CO поводить себе як несолетворний оксид, не реагує з водою, розчинами кислот і лугів. Лише за підвищеного тиску, нагрівання та наявності каталізаторів CO взаємодіє з лугами з утворенням солей формиатної (мурашиної) кислоти:



У цьому разі він є ангідридом мурашиної кислоти. Характерними для CO є реакції приєднання та окиснення, в яких він виступає відновником. У такі реакції він краще вступає під час нагрівання. За цих умов він взаємодіє з киснем, хлором, сіркою, деякими металами та їхніми оксидами:



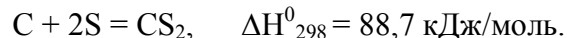
Усі наведені реакції широко використовують у промисловості. У першій реакції CO є енергоносієм, у другій і третій його використовують для добування відповідних металів, за четвертою добувають важливий для органічного синтезу карбон оксохлорид (фосген). Останній повільно розкладається водою, швидше – лугами і належить до типових галогенангідридів:



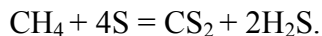
Фосген надзвичайно отруйний, його застосовували як бойову отруйну речовину. Найширше CO застосовують у найрізноманітніших органічних синтезах. Він є реагентом під час добування парафінів, бензину, метилового спирту, альдегідів, кислот (мурашиної, щавлевої, оцтової, пропіонової, адипінової, акрилової), гідрогенціаніду (ціанистого водню) та багатьох інших продуктів.

За підвищеного тиску CO реагує з подрібненими металами з утворенням комплексних карбонілів Fe(CO)₅, Co₂(CO)₈, Ni(CO)₄, Cr(CO)₆ тощо. Як ліганд у цих сполуках він використовує неподілену пару електронів атомів Карбону. Карбоніли легко розкладаються, їх застосовують для добування чистих металів. Подібно до CO усі карбоніли дуже отруйні.

Із сіркою аморфний вуглець взаємодіє лише в разі нагрівання до 750-1000 °С:



Утворюється карбон дисульфід (сірковуглець), який у техніці добувають пропусканням пари сірки крізь шар розжареного вугілля. Його можна синтезувати також із метану та пари сірки за температури 500 – 700 °С з використанням силікагелю як каталізатора:



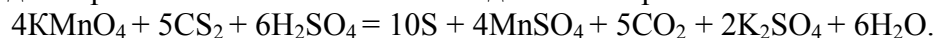
Карбон дисульфід CS_2 – безбарвна рідина, яка в чистому вигляді приємно пахне, але домішки надають їй дуже неприємного запаху. Як і молекула CO_2 , його молекула лінійна і неполярна. Дисперсійні міжмолекулярні сили у молекулі карбон дисульфіду невеликі, тому він кипить за температури 46,2 °С. Його пара дуже легко спалахує (за температури 236 °С) і горить світло-синім полум'ям з виділенням досить великої кількості теплоти:



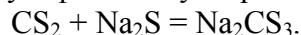
Однак температура його полум'я настільки низька, що навіть не обвуглює папір. Карбон дисульфід дуже отруйний, тому робота з ним потребує великої обережності. Вода за температури понад 150 °С руйнує карбон дисульфід:



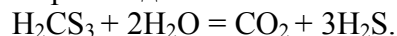
Ще легше карбон дисульфід руйнують луги, особливо баритова вода. Перманганат окиснює його з виділенням сірки:



Подібно до перетворення CO_2 на карбонати карбон дисульфід CS_2 взаємодіє з розчинними сульфідами з утворенням тіокарбонатів:

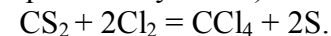


Тіокарбонати лужних металів досить стійкі і мають жовте забарвлення, а їхні розчини – червоне. Під дією сильних кислот на концентровані розчини тіосолей добувають тіокарбонатну (тіовугільну) кислоту H_2CS_3 – жовту оліїсту рідину, яка може існувати у вільному стані. Тіокарбонатна кислота значно сильніша від карбонатної ($K_1 = 2 \times 10^{-3}$). Вода її повільно розкладає:



Карбон дисульфід – добрий розчинник для жирів, олій, восків, смол, каучуків, а також сірки, фосфору, йоду тощо, у воді він розчиняється погано, зі спиртом змішується у будь-яких співвідношеннях. Його застосовують як розчинник та екстрагент, а також для боротьби зі шкідниками, але основну масу карбон

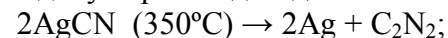
дисульфіду витрачають для одержання віскозного шовку – штучного волокна, яке добувають обробкою целюлози спочатку їдким натром, а потім карбон дисульфідом. При цьому утворюється розчинний у воді ксантогенат целюлози. Концентрований розчин дуже густий, тому його продавлюють крізь отвори (фільтри) у розчин солі, який містить певну кількість сульфатної кислоти. Сульфатна кислота розкладає цю сполуку з виділенням целюлози у вигляді тонких, блискучих як шовк, ниток. Сірковуглець CS_2 використовують також для добування карбон тетрахлориду (чотирихлористого вуглецю) CCl_4 :



Карбон з усіма галогенами утворює тетрагалогеніди CG_4 , найважливішим серед яких є чотирихлористий вуглець CCl_4 . Це безбарвна негорюча рідина ($t_{\text{кип}} = 77$ °С). У воді він практично не розчиняється і не взаємодіє ні з водою, ні з основами, ні з кислотами. Застосовують CCl_4 надзвичайно широко як дуже добрий розчинник органічних речовин, його негорючість іноді використовують для гасіння пожеж.

Іншими важливими сполуками Карбону з галогенами є фреони CF_4 ($t_{\text{кип}} = -128$ °С) та CF_2Cl_2 . Вони мають значну теплоту випаровування за низької температури кипіння і застосовуються як робочі речовини холодильних машин. Їх використовують також у виробництві дезодорантів. Фреони дуже стійкі і надзвичайно важко руйнуються. Вони окиснюються лише озоном.

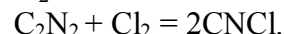
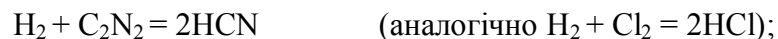
3 Нітрогеном Карбон утворює різноманітні сполуки. Найпростішою серед них є диціан C_2N_2 , який може утворюватися з елементів за температури електричної дуги. Оскільки його ΔG^0_{298} становить 309,2 кДж/моль, безпосередньо диціан одержати неможливо, значно простіше його добути розкладом деяких сполук, Наприклад:



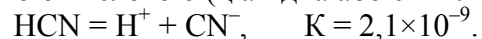
Диціан C_2N_2 ($t_{\text{кип}} = -21$ °С, $t_{\text{пл}} = -28$ °С) – дуже отруйний газ, що легко спалахує. Його суміш з киснем має температуру горіння 4500 °С.

Молекула C_2N_2 надзвичайно стійка, що зумовлено міцністю хімічних зв'язків. Вона лінійна, центральні атоми Карбону перебувають у стані sp-гібридизації й утворюють три зв'язки: один – між собою і два – з атомами Нітрогену. При цьому в усіх атомів залишається по одному р-електрону, які утворюють делокалізовані π -зв'язки.

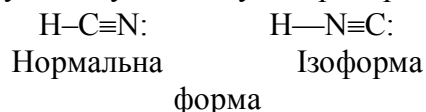
За температури 500 °C диціан полімеризується в нерозчинний параціан, який має темно-коричнє забарвлення. Диціан дуже реакційноздатний. За хімічною поведінкою та складом продуктів його взаємодії він нагадує галогени, тому належить до так званих псевдогалогенів:



Гідроген ціанід (ціановодень) HCN – безбарвна летка рідина ($t_{\text{кип}} = 26\text{ }^\circ\text{C}$) із запахом гіркого мигдалю. Він є однією з найсильніших отрут, його гранично допустима концентрація в повітрі дорівнює 0,0003 мг/л. Змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, водний розчин ціановодню є слабкою кислотою (ціанідна або синильна кислота):

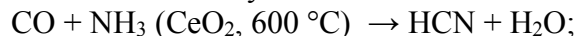


У чистому вигляді асоційований за рахунок водневих зв'язків між молекулами. Молекула HCN полярна ($\mu = 0,96 \times 10^{-29}$ Кл·м). У безводному скрапленому стані HCN – добрий іонізуючий розчинник, електроліти в ньому дисоціюють. Ціановодень складається з молекул двох типів, які перебувають у стані таутомерної рівноваги:

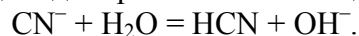


У нормальній формі атом гідрогену сполучений з чотиривалентним атомом Карбону, в ізоформі – з атомом Нітрогену, а ковалентність атома Карбону дорівнює трьом. За кімнатної температури рівновага майже повністю зміщена вліво (вміст нормальної форми становить 99,5 %). Органічні похідні (нітрили R–CN та ізонітрили R–NC) відомі для обох форм. Токсичність ціановодню пов'язана з ізоформою.

У промисловості HCN добувають каталітичною взаємодією:

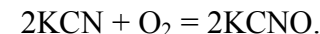


Розчинні у воді ціаніди в розчині сильно гідролізовані:

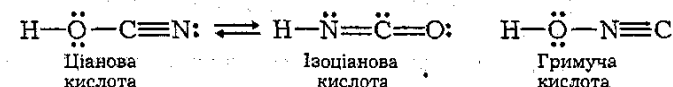


Іон CN^- має будову, ізоелектронну з молекулою CO. Він утворює величезне число дуже стійких комплексів з іонами d-металів, наприклад $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Часто цей ліганд

стабілізує в комплексах незвичні для металу ступені окиснення: $\text{K}_6[\text{Cr}^0(\text{CN})_6]$, $\text{K}_5[\text{Mn}^{+1}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Cr}^{+2}(\text{CN})_6]$ тощо. Ціанід-іон має відновні властивості. Так, під час нагрівання на повітрі калій ціаніду він перетворюється на ціанат:



Утворена сіль (калій ціанат) відповідає ціанатній (ціановій) кислоті HCNO, хімічна будова молекули якої може мати три структури:



Перші дві форми зв'язані таутомерним переходом, причому за звичайних умов рівновага дещо зміщена вліво. Третя форма (фульмінатна або гримуча кислота) включає триковалентний атом Карбону та чотириковалентний атом Нітрогену. Вона дуже нестійка, існує лише в розчинах. Солі гримучої кислоти (фульмінати) AgONC та $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ дуже легко розкладаються з вибухом.

У розбавленому розчині ціанова кислота швидко руйнується:

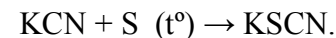


з подальшим утворенням сечовини (карбаміду):

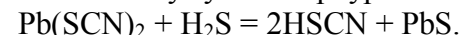


Амоній ціанат NH_4NCO відіграв винятково важливу роль у розвитку органічної хімії, оскільки був вихідною неорганічною речовиною для синтезу сечовини, яка у природі виробляється тільки живими організмами. Так був прокладений місток між неорганічними та органічними речовинами.

Окиснюючись сіркою, ціаніди лужних металів перетворюються на тіоціанати (або роданіди) – солі тіоціанової (роданистоводневої, роданидної) кислоти:



Безводний гідрогентіоціанід (тіоціановодень) HSCN можна добути нагріванням тіоціанатів плумбуму або меркурію в потоці H_2S :



Тіоціановодень – безбарвна олійста летка рідина з різким запахом. Водний розчин HSCN – сильна кислота ($K = 0,14$), тому розчинні тіоціанати не гідролізують.

Тіоціановодень може існувати у двох таутомерних формах:



Ковалентності атомів у цих структурах однакові, відрізняється лише порядок сполучення атомів. Похідні, які відповідають першій структурі, називають тіоціанатами, а другій – ізотіо-ціанатами. Подібно до ціанід-іона тіоціанат-іон також є лігандом, який утворює численні комплексні сполуки, наприклад $K_3[Cr(SCN)_6]$, $K_3[Fe(SCN)_6]$, $K_2[Hg(SCN)_4]$. У разі утворення координаційних сполук він поводить себе як амбидентатний ліганд.

Карбон та його сполуки мають велику енергетичну цінність, тому в усіх відомих формах (вугілля, газ, нафта, торф, деревина тощо) використовуються як енергоносії. Переробкою природних форм Карбону добувають безліч найрізноманітніших речовин, які застосовують в органічному та неорганічному синтезах. Здатність Карбону утворювати довгі ланцюгові, розгалужені структури використовують для штучного одержання полімерних матеріалів, плівок, замінників шкіри, гуми різного призначення, будівельних матеріалів тощо. Велику відновну здатність вуглецю, карбідів та карбон (II) оксиду застосовують у металургії для добування металів пірометалургійним способом. Значну електропровідність графіту, що поєднується з його надзвичайною хімічною стійкістю і здатністю витримувати високі температури, застосовують в електрометалургії та електрохімічних виробництвах для виготовлення електродів, плавильних тиглів, обкладання внутрішньої поверхні реакторів. Здатність графіту сповільнювати нейтрони використовують у ядерних реакторах. Алмази, надтверді тугоплавкі карбіди застосовують як абразивні матеріали для буріння, металообробки. Величезну сорбційну здатність активованого вугілля використовують для вбирання газів, очищення речовин від різних небажаних домішок, у медицині. Графіт та сполуки вуглецю використовують для зменшення тертя майже в усіх рухомих частинах механізмів як мастильні матеріали. Твердість, доступність та довговічність природних матеріалів, що містять Карбон, забезпечують його застосування у будівельній справі (вапняк, мармур тощо).

Контрольні питання і задачі

1. Дайте загальну характеристику р-елементам IV групи періодичної системи на основі електронної структури їх атомів. Порівняйте властивості першого і останнього елемента і поясніть причину відмінностей.

2. Який тип гібридизації орбіталей реалізується в атомах Карбону при утворенні ним σ - і π -зв'язків, число яких відповідно дорівнює 4 і 0; 3 і 1; 2 і 2? Чому дорівнює координаційне число вуглецю в кожному із цих випадків?

3. Яку геометричну конфігурацію мають молекули CH_4 , CO_2 , CS_2 , C_2H_2 , іон CO_3^{2-} ?

4. Дайте характеристику карбонатній кислоті за такими параметрами, як стійкість, основність, сила кислоти, можливість утворення гідросолей. Яку із гідросолей можна виділити у вільному стані і чому її розчини мають слабо лужну реакцію?

5. До яких класів належать сполуки вуглецю з галогенами, сіркою, металами? Які із них називають метанідами і ацетилідами? Покажіть їх взаємодію з водою на прикладі карбідів кальцію і алюмінію.

6. Порівняйте будову зовнішніх електронних рівнів атомів Карбону, Нітрогену, Оксигену і дайте якісне пояснення факту, що в біологічно активних молекулах найбільше атомів вуглецю, менше кисню і найменше азоту. Для яких класів біологічно активних молекул це твердження правильне?

7. Кислими дощами називають атмосферні опади з рН менше 5,6. Чи може розчинення CO_2 у воді атмосферних опадів дати таке значення рН? Розв'яжіть задачу кількісно враховуючи, що в 1 л води розчиняється 0,9 л CO_2 .

8. Скільки атомів карбону міститься в одній пігулці активованого вугілля масою 0,25 г?

9. Скільки атомів карбону міститься в кристалі діаманту об'ємом 0,5 cm^3 , якщо густина алмазу дорівнює 3,51 g/cm^3 ?

10. Який об'єм припадає на атом карбону в кристалічній ґратці алмазу, якщо густина алмазу дорівнює 3,51 g/cm^3 ?

11. Реакція $CO(g.) + Cl_2(g.) \leftrightarrow COCl_2(g.)$ відбувається в закритій посудині місткістю 40 л. У рівноважній суміші міститься 56 г CO, 142 г Cl_2 та 198 г $COCl_2$. визначте константу рівноваги процесу.

12. Вихідні концентрації карбон (II) оксиду та водяної пари відповідно становлять 3 та 2 моль/л. Константа рівноваги реакції $CO(g.) + H_2O(g.) \leftrightarrow CO_2(g.) + H_2(g.)$ за певних умов дорівнює 1. Обчисліть рівноважні концентрації речовин.

13. За звичайних умов вода в рівновазі з повітрям містить 5×10^{-4} г/л вуглекислого газу. Визначити якого значення рН набуває вода внаслідок розчинення вуглекислого газу, якщо перша константа дисоціації карбонатної кислоти дорівнює $K_1 = 4 \times 10^{-7}$.

14. Барій сульфат та стронцій карбонат мають однакові значення ДР ($1,1 \times 10^{-10}$). Розчинність якої солі у воді в г/л є більшою і в скільки разів?

СИЛІЦІЙ

Силіцій – найближчий аналог Карбону у IV групі періодичної системи. За своїм поширенням у земній корі він поступається тільки Оксигену. Сполуки Силіцію складають мінеральну основу Землі й відіграють у ній роль, подібну до тієї, яку відіграють сполуки Карбону в розвитку життя.

Кремній є тим необхідним мікроелементом, у якому рослини ніколи не відчувають нестачі. Він є складовою біомаси рослин. Його вміст у золі злаків складає 18-20 %. В стеблах рослин його присутність збільшує їх міцність і зменшує полягання. Внесення у ґрунт розчинного силікату натрію підвищує засвоєння фосфатів із бідних на них ґрунтів. Кремній необхідний для тварин на стадії формування кістяку. Серед кремнієвих мінералів головним є кварц. Його віст перевищує 60% маси ґрунту і досягає 90% у піщаних ґрунтах. Кварц знаходиться у ґрунті переважно у вигляді піску і пилу. Його участь у хімічних реакціях ґрунту незначна по причині інертності.

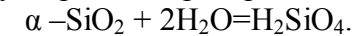
Кремній (IV) оксид (діоксид кремнію, кремнезем) SiO_2 – найбільш розповсюджена породотвірна речовина земної кори і складає 12 % її маси. Кремнезем відомий у вигляді розповсюдженого кварцу (густина $2,66 \text{ г/см}^3$), рідкісних тридиміту (густина $2,26 \text{ г/см}^3$) і кристобаліту (густина $2,21 \text{ г/см}^3$), а також у вигляді різноманітних аморфних мікрокристалічних форм. Відомо вісім кристалічних модифікацій SiO_2 , які відрізняються незначними особливостями взаємного розташування структурних одиниць – кремнекисневих тетраедрів SiO_4 і їх рухливістю. Взаємоперетворення чотирьох стійких за звичайного тиску модифікацій SiO_2 характеризуються наступними температурними взаємоперетвореннями:

573°C 867°C 1470°C 1710°C

α -кварц $\rightarrow$ β -кварц $\rightarrow$ β -тридиміт $\rightarrow$ β -кристобаліт $\rightarrow$ розплав.

Найбільш стійким і тому найбільш розповсюдженим є α -кварц (гірський кришталь) – безбарвна кристалічна речовина з сильним подвійним променевим переломленням, дуже тверда (поступається тільки топазу, корунду і алмазу) і тугоплавка. Такі фізичні властивості кварцу пояснюються двома характеристиками його алмазоподібної структури. Кожний атом кремнію кремнекисневого тетраедра в кварці сполучений з чотирма іншими кремнекисневими тетраедрами лінійних

фрагментів Si-O-Si , у яких орбіталі атома кисню мають sp -гібридизацію. Енергія кожного такого зв'язку складає 386 кДж/моль . Та ці фрагменти володіють деякою гнучкістю, тому кварц не такий твердий і менш крихкий. Кристалічний кварц хімічно інертний. За звичайних температур він взаємодіє тільки з газоподібним фтором. Аморфні форми кварцу при нормальній температурі, а дрібнокристалічні – при температурі вищій 150°C і високому тиску – дуже повільно розчиняються у воді з утворенням ортокремнієвої кислоти:



Як і у кварцу, орбіталі атому кремнію у ній проявляють sp^3 -гібридизацію, утворюючи чотири міцні зв'язки Si-O . Розчинність кислоти у воді складає 125 мг/л ($0,0013 \text{ моль/л}$). З підвищенням концентрації кислоти спочатку утворюються мутні колоїдні розчини полікремнієвих кислот - золі, а потім студенисті осади – гелі.

Наступними за важливістю мінералами ґрунту є польові шпати і слюди, які є алюмосилікатами. Ці класи мінералів приймають участь у дуже повільних обмінних реакціях з ґрунтовими розчинами. Під час їх вивітрювання (руйнування під дією води, вуглекислого газу, мікроорганізмів і зміни температури) виникають вторинні мінерали і звільняються катіони калію, натрію, кальцію, магнію, заліза.

Вторинні алюмосилікати і силікати алюмінію – каолініт, монтморилоніт, гідрослюди, утворюють групу глинистих мінералів з малим розміром частинок. Саме ці мінерали і споріднені з ними утворюють колоїдні, мулові і рідше-пилові фракції ґрунту. Вони здатні набубнявіти, мають пластичність, спроможні до іонного обміну і створюють сприятливі хімічні умови кореневого живлення рослин. Інша їх роль – створення сприятливих фізичних умов. Мікрочастинки цих мінералів за рахунок злипання, пластинчастості і набубнявіння у воді, утворюють мікроагрегатну структуру ґрунту як фізичнонеобхідного середовища коренезаселення. Мікроагрегатний рівень створює умови для проникнення у ґрунт корневих волосків, для руху ґрунтових розчинів і повітря по мікротріщинам, для доброго закріплення рослин у ґрунті.

Природні силікати, полікремнієві кислоти, кварц мають у якості структурної одиниці кремнекисневий тетраедр. Вони сполучаються один з одним тільки однією вершиною і ніколи ребрами або гранями. Тому існує велике різноманіття кристалічних силікатних структур – прості і циклічні аніони. Кожний конкретний спосіб сполучення кремнекисневого тетраедра в просторі називається кремнекисневим

мотивом мінералу. Різні мінерали можуть мати однакові мотиви, так як кремній киснева аніонна частина у них однакова і відрізняються вони тільки катіонами. Найпростішими за мотивами є «острівні» силікати: ортосилікат магнію (олівін Mg_2SiO_4) і діортосилікат (тортвейтит $\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_7]$). Острівними є силікати з замкнутими циклічними аніонами, які утворюють бенітоїт $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ і берил $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Сполучаючись в ланцюгові і смугасті поліаніони, кремній силікатні тетраедри утворюють два великих класи мінералів: піроксени і амфіболи. Перші мають простий повторюваний фрагмент $[\text{Si}_2\text{O}_8]^{4-}$, амфіболи - $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$.

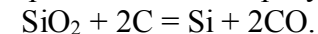
Катіони, позитивний заряд яких нейтралізує негативний заряд силікатних поліаніонів піроксенів і амфіболів, знаходяться між ланцюгами і смугами. Такими катіонами є катіони лужних і лужноземельних металів, алюмінію і заліза. До числа піроксенів і амфіболів належить велика кількість мінералів, маса яких у сумі складає 15 % маси земної кори. До амфіболів належить азбест, волокниста структура якого і легка розщеплюваність пояснюється відносно слабкою зв'язаністю амфіболових смуг одна з одною. Шарувату структуру мають слюди, у яких частина кремнекисневих тетраедрів замінена на алюмокисневі. Прикладом слюди простого складу є мусковіт $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. У ньому алюмокисневий тетраедр включений в мотив, а катіон алюмінію нейтралізує негативний заряд алюмосилікатних шарів. До числа шаруватих мінералів належать глини. Деякі з них мають пакетну структуру. Каолініт $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ має пакет із двох шарів: шару із кремнекисневих тетраедрів і шару октаедрично оточених атомами кисню атомів алюмінію. Перший шар негативно заряджений, другий – позитивний. Мінерали типу каолініту не є алюмосилікатами, це силікати алюмінію.

Найбільш у природі розповсюджені каркасні силікати, аніони яких мають тримірну будову. Такими є польові шпати - найважливіші породи- і ґрунтоутворюючі мінерали. Їх маса складає 50% маси земної кори. За вмістом катіонів розрізняють натрієво-кальцієві (плагіоклази $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ і $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) і лужні (ортоклази KAlSi_3O_8) польові шпати.

Силіцій міститься у природних водах частково у вигляді істинно розчинених форм, а частково у колоїдному стані. Це гідратований оксид і алюмосилікати. Співвідношення між іонізованими та неіонізованими формами ортосилікатів залежить від рН води. Каламутність води зумовлена наявністю в ній дрібнодисперсних і колоїдних речовин неорганічного та органічного походження. Причиною каламутності

поверхневих вод є мули, силіцієва кислота, гідроксиди заліза та алюмінію, органічні колоїди і різноманітні мікроорганізми та планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена наявністю в них нерозчинних мінеральних речовин.

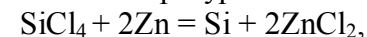
У промисловості технічний силіцій добувають відновленням SiO_2 вуглем (коксом) в електропечах за температури 1500–1750 °C:



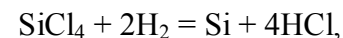
Ступінь чистоти такого силіцію може досягати 99 %, застосовують його переважно в силікотермії. У техніці силіцій добувають переважно у вигляді сплаву із залізом (феросиліцій) сильним прожарюванням суміші, яка містить SiO_2 , залізну руду та вугілля. Вміст силіцію у феросиліції може змінюватися від 9 до 95 %. Сплави, що містять до 20 % Si, можна добувати в доменних печах, з більшим вмістом силіцію – в електропечах.

Феросиліцій використовують переважно як легуючий компонент у виробництві кислотостійких емалей, а також для вилучення з розплавлених металів розчиненого кисню.

Чистий (напівпровідниковий) силіцій добувають відновленням SiCl_4 металічним цинком за температури 1000 °C:



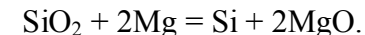
або воднем:



а найчистіший силіцій – розкладом силану SiH_4 за температури 600–700 °C:



Із розплавів напівпровідникового силіцію вирощують монокристали з бажаними електрофізичними та структурними властивостями. У лабораторних умовах силіцій можна легко добути відновленням SiO_2 за високої температури металічним магнієм. Для цього суміш сухого піску з подрібненим магнієм запалюють магнієвою стрічкою:



Після охолодження одержану суміш послідовно обробляють хлоридною кислотою, щоб вилучити MgO , та фторидною кислотою, в якій розчиняється надлишок SiO_2 .

Елементарний силіцій – кристалічна непрозора речовина з графентрованою кубічною алмазоподібною кристалічною ґраткою. Деякі його фізичні властивості наведено нижче:

Густина, г/см ³	2,328
Температура плавлення, °C	1415
Температура кипіння, °C	3250
Твердість (за шкалою Мооса)	7
$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	49,8
ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	18,8

У кристалах простої речовини орбіталі атомів Силіцію перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Порівняно, з атомами Карбону атоми Силіцію мають більші радіуси, тому довжина зв'язків Si–Si в його кристалах більша за довжину зв'язків C–C, а їхня міцність – менша. Це зумовлює менші твердість і температуру плавлення кристалічного силіцію порівняно з алмазом.

Силіцій – типовий напівпровідник із шириною забороненої зони 1,08 еВ. Валентна зона його атомів утворена 3s- та 3p- орбіталями, а зона провідності – 3d-орбіталями. У разі підвищення температури окремі електрони атомів Силіцію можуть переходити в зону провідності і створювати електричний струм. Носіями електричного струму в зоні провідності є електрони, у валентній зоні – дірки. Природний силіцій складається з трьох нуклідів: ²⁸Si (92,27 %), ²⁹Si (4,68 %), ³⁰Si (3,05 %).

Електронна конфігурація валентних підрівнів атома Силіцію в основному стані відповідає формулі $3s^2 3p^2 (3d^0)$.

Силіцій – один з найменш електронегативних елементів серед усіх неметалів. Його електронегативність становить всього 1,8, і за цією характеристикою він наближається до деяких металів. На валентних підрівнях атома Силіцію перебуває така кількість електронів, скільки їх є в атомі Карбону, але його електронна конфігурація відрізняється появою вакантного 3d-підрівня, що зумовлює істотні відмінності в поведінці цих елементів. Так, для p-орбіталей силіцію зовсім не характерна участь в утворенні π -зв'язків, а отже, кратних зв'язків між його атомами типу Si=Si чи Si≡Si. Енергія зв'язку валентних електронів атома Силіцію з ядром значно менша, ніж у атомі Карбону, тому зв'язок Si–Si набагато слабший, ніж зв'язок C–C (відповідно 222 і 356 кДж/моль). З цієї причини ланцюги з атомів Силіцію руйнуються набагато легше, ніж карбонові. Водночас атоми Силіцію здатні утворювати додаткові π -зв'язки за рахунок часткового перекривання

власних вільних d-орбіталей з двоелектронними орбіталями партнерів по зв'язку (атомами Оксигену, галогенів та ін.). Зв'язки атомів Силіцію з такими елементами виявляються міцнішими за відповідні зв'язки для атомів Карбону (табл. 3).

Таблиця 3- Середні енергії зв'язків атомів силіцію та Карбону з іншими елементами

Елемент	Енергія зв'язку, кДж/моль								
	H	C	O	F	Cl	Br	I	N	S
Карбон	416	356	360	485	339	284	213	305	272
Силіцій	293	288	452	565	381	310	234	322	264

Інша причина, яка зумовлює зростання енергії зв'язку між атомами Силіцію та активних неметалів, пов'язана зі збільшенням внеску ступеня іонності в цей зв'язок, оскільки зростає різниця електронегативностей елементів. Резонанс різних характерів зв'язку (іонного та ковалентного) посилює енергію хімічного зв'язку загалом.

Із наведених даних видно, що атом Силіцію не утворює таких міцних зв'язків з атомами Гідрогену, як Карбон, і навпаки його зв'язки з атомами Оксигену значно міцніші. Прямим наслідком цього є різке зменшення числа стійких водневих сполук силіцію порівняно з вуглеводнями і водночас збільшення різноманітності сполук силіцію з Оксигеном. Це позначається на порівняльній різноманітності органічного та мінерального світу: тоді як окремих видів живих організмів відомо понад мільйон, різних мінералів відомо лише близько трьох тисяч.

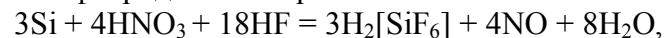
Більша міцність зв'язку Si–O позначається на всій хімії Силіцію. Так, для Карбону відома лише одна гідратна форма вищого оксиду – карбонатна (вугільна) кислота H_2CO_3 , а для силіцію існує багато похідних найрізноманітніших гідратних форм силіцій оксиду SiO_2 . Міцні зв'язки Si–O–Si у хімії Силіцію відіграють таку саму роль, як і зв'язки C–C у хімії Карбону.

У переважній більшості сполук Силіцію його координаційне число дорівнює чотирьом, і ці чотири зв'язки він утворює за рахунок sp^3 -гібридизованого стану. Водночас на відміну від Карбону Силіцій утворює також сполуки з координаційним числом шість, коли зв'язки виникають за участю $sp^3 d^2$ -гібридизованих орбіталей (така ситуація

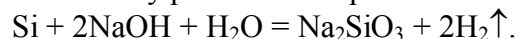
реалізується, наприклад, у молекулі гексафторсилікатної кислоти $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$).

У сполуках з неметалами Силіцій має ступінь окиснення +4, а з найактивнішими металами –4. Чисто іонних сполук силіцій не утворює, оскільки гіпотетичний іон Si^{4-} внаслідок величезного негативного заряду та великих розмірів дуже нестійкий і не може стабілізуватися певним хімічним оточенням інших атомів.

Елементарний силіцій, особливо кристалічний, як і вуглець, за звичайних умов хімічно досить пасивний. Він не розчиняється у кислотах, тоді як більш активний аморфний силіцій реагує із сумішшю концентрованих фторидної та нітратної кислот:

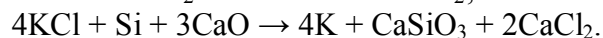
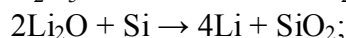
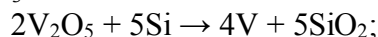


і легко розчиняється навіть у розбавлених розчинах сильних лугів:



Аморфний силіцій за звичайних умов безпосередньо взаємодіє лише зі фтором, у разі нагрівання до температури 400–600 °С – з киснем, хлором, бромом і сіркою, а за дуже високої температури – з азотом і вуглецем. Під час розчинення у розплавлених металах він може утворювати з ними хімічні сполуки (силіциди).

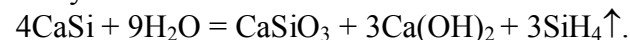
Силіцій має велику спорідненість до Оксигену ($\Delta G_{298}^0 = -864,2$ кДж/моль), що використовують у силікотермічному способі добування металів з їхніх сполук. Силіцій у таких реакціях є відновником:



Хімічну поведінку силіцію ілюструє наведена нижче схема:

Силіцій	Кімнатна температура	із сумішшю концентрованих HF і $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6]$
		з розчином $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$
		із $\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$
	Нагрівання	з активними металами $\rightarrow \text{Me}^{\text{II}}_2\text{Si}$
		з киснем $\rightarrow \text{SiO}_2$
		з галогенами $\rightarrow \text{Si}\Gamma_4 (\Gamma - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$
		із сіркою $\rightarrow \text{SiS}_2$
		з азотом $\rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$

З деякими металами силіцій може утворювати бінарні сполуки. В разі розчинення у розплавах він взаємодіє з Li , Ca , Mg , Fe , Pt , Bi та деякими іншими з утворенням силіцидів, наприклад: Li_3Si , CaSi , CaSi_2 , Mg_2Si . Силіциди найактивніших металів легко розкладаються водою або кислотами і за типом хімічного зв'язку належать до іонно-ковалентних сполук:

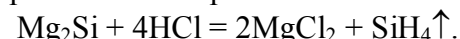


Продукти взаємодії силіцію з d-металами є металопоподібними, це дуже тверді, хімічно інертні речовини. Дуже часто їхній склад важко пояснити на підставі звичайних уявлень про валентність елементів, наприклад: Mn_3Si , Mn_5Si_3 , MnSi_2 , Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi , CrSi_2 . Силіцій не взаємодіє з Zn , Al , Sn , Pb , Ag , Au , тому його можна перекристалізовувати з розплавів цих металів. Найчастіше з такою метою використовують цинк.

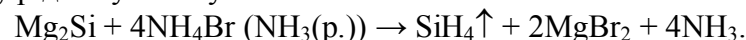
З воднем силіцій безпосередньо не реагує, про що свідчать значення енергій Гіббса утворення його найпростіших водневих сполук:

Сполука	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
SiH_4	57,2
Si_2H_6	126,1

Водночас водневих сполук силіцію, які називають силанами, відомо досить багато. Їх добувають непрямими способами – взаємодією силіцидів металів з розбавленими розчинами кислот:



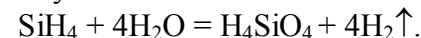
За таких умов зазвичай утворюється суміш силанів від SiH_4 до Si_8H_{18} , але їх вихід не перевищує 25 %, оскільки силани легко руйнуються водою. Збільшити вихід силанів можна проведенням реакцій у рідкому аміаку:



Силани – це леткі отруйні речовини. Їхні відновні властивості порівняно з вуглеводнями виражені набагато сильніше внаслідок слабкості зв'язків Si-Si та Si-H , тому на повітрі силани самозаймаються (вибухають) з виділенням великої кількості теплоти:



а у воді швидко гідролізують:



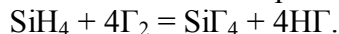
Оскільки електронегативність Силіцію менша, ніж Гідрогену, вважають, що ступінь окиснення Гідрогену в силанах дорівнює –1, і тому взаємодія з водою є окисно-відновною реакцією

диспропорціювання, де відновником є Гідроген силану, а окисником – Гідроген води.

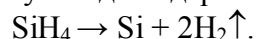
За наявності лугів остання реакція відбувається швидше:



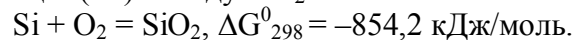
Взаємодія силанів з галогенами має характер вибуху:



У разі нагрівання без доступу повітря силани легко розкладаються на елементи, що використовують для одержання чистого силіцію:



З киснем силіцій енергійно взаємодіє в разі нагрівання з утворенням, силіцій (IV) оксиду SiO_2 :



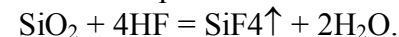
Природний силіцій (IV) оксид SiO_2 трапляється у двох формах: кристалічній (кварц) та аморфній. Кристалічний SiO_2 існує в кількох модифікаціях, які взаємно перетворюються одна на одну. Звичайною формою SiO_2 є α -кварц. Кварц, тридиміт і кристобаліт здатні взаємно перетворюватись, але ці перетворення дуже сповільнені. Тому тридиміт і кристобаліт, незважаючи на свою термодинамічну нестабільність, можуть як завгодно довго зберігатися за кімнатної температури й існувати у вигляді самостійних мінералів.

У разі швидкого охолодження розплаву не встигає відбутися кристалізація і виникає аморфна склоподібна форма SiO_2 – плавлений кварц (кварцове скло). Різноманітні модифікації SiO_2 – це неорганічні гетероланцюгові полімери, які є велетенськими молекулярними утвореннями з міцними ковалентними зв'язками $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. У таких кристалах кожен атом Силіцію тетраедрично оточений чотирма атомами Оксигену, а атоми Оксигену в свою чергу є спільними для двох таких тетраедрів.

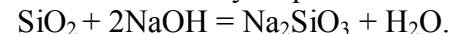
Силіцій-оксигенові тетраедри, сполучаючись між собою, закручуються у спіралі за типом гвинтових східців. Спіралі у просторі розміщуються паралельно одна одній так, що кожна з них зв'язується з шістьма сусідніми спіралями, які оточують її. Кристалічну форму кварцу з правоگвинтовими спіралями називають α -кварцом, а з лівогвинтовими – β -кварцом. Обидві ці форми є оптичними ізомерами.

За звичайних умов полімерний SiO_2 майже не розчиняється у воді, а у воді, нагрітій під тиском до температури понад 100 °С, кварц має порівняно велику розчинність, що використовують для вирощування його штучних монокристалів. Відносно кислот SiO_2 дуже стійкий. Він

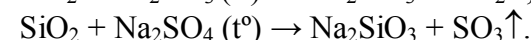
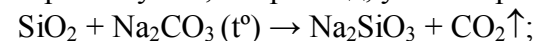
розчиняється тільки у фторидній кислоті внаслідок утворення леткого SiF_4 з міцними зв'язками $\text{Si}-\text{F}$ порівняно із $\text{Si}-\text{O}$:



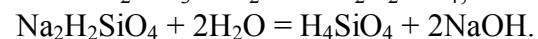
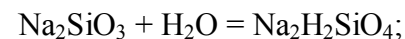
У розчинах лугів SiO_2 розчиняється повільно, а з їхніми розплавами реагує досить швидко з утворенням силікатів:



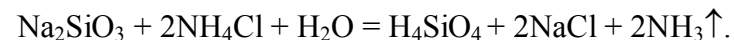
Силіцій (IV) оксид SiO_2 з повним правом можна вважати ангідридом силікатної кислоти. Як дуже малолетка сполука, він витісняє інші ангідриди кислот у разі сплавляння із солями. Цю здатність SiO_2 використовують, наприклад, у скловарінні:



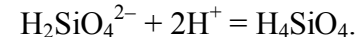
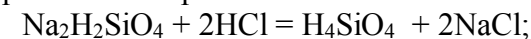
Переважає більшість солей метасилікатної кислоти не розчинна у воді. Натрій силікат Na_2SiO_3 є однією з небагатьох розчинних солей Силіцію. Цю сіль називають розчинним склом, а її водні розчини – рідким склом. Силікатна кислота є слабкою, її розчинна частина дисоціює дуже мало ($K_1 = 1 \times 10^{-10}$). Водні розчини натрій силікату внаслідок гідролізу мають дуже лужну реакцію і велику в'язкість за рахунок утворення полімерних форм ортосилікатної кислоти (силікатний клей):



Деякі солі силікатної кислоти із слабкими основами в розчині повністю гідролізують, тому їх не можна добути за реакцією подвійного обміну:



Із розчинів власних солей силікатна кислота витісняється розчинами інших кислот, у тому числі й карбонатною. При цьому спочатку виділяється розчинна у воді ортосилікатна кислота, яка може існувати у дуже розбавлених розчинах:



У разі підвищення її концентрації або просто під час стояння вона полімеризується.

У такому ланцюговому полімері елементарною ланкою є H_2SiO_3 . Однак внаслідок подальшої конденсації за рахунок решти OH -груп можливе утворення розгалужених, сітчастих та об'ємних полімерів, і врешті-решт – полімеру SiO_2 . При цьому в будь-яких полімерних

формах силікатної кислоти зберігається тетраедричне оточення атомів Силіцію атомами Оксигену. Ці полімери нерозчинні, драглеподібні, не мають сталого складу (їх позначають загальною формулою $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$) і певної основності. За $x > 1$ їм відповідають так звані полісилікатні кислоти, похідними яких за хімічним складом можна вважати різноманітні природні мінерали.

Силікатні мінерали є найпоширенішими складовими земної кори, які використовують для різних практичних цілей. Їх добувають у значно більших обсягах, ніж руди, з яких отримують метали. Якими складними вони не здавалися б, усі вони без винятку містять у своєму складі силіцій-оксигенові тетраедри, по-різному сполучені між собою, чим і пояснюється різноманітність силікатних сполук.

За складом та характером просторової будови силікатні мінерали можна систематизувати в кілька великих груп. До першої належать прості ортосилікати, які розглядають як солі ортосилікатної кислоти: циркон ZrSiO_4 , фенакіт Be_2SiO_4 , форстерит Mg_2SiO_4 , олівін $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ та ін. Значно частіше до складу силікатів входять полімерні іони. Другу групу становлять нециклічні силікати з димерним іоном $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, який першим утворюється під час конденсації ортосилікатних іонів: тортвейтит $\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, геміморфіт $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та ін.

До третьої групи належать силікати з іонами $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ та $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. Цю групу становлять бенойтит $\text{Ba}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, воластоніт $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, берил $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (коштовний камінь). Такі полісилікатні іони можна розглядати як продукти тримеризації або гексамеризації іонів SiO_3^{2-} .

Крім силікатних полімерів з ізольованими структурами, є два великі класи силікатів з нескінченними ланцюгами – піроксени та амфіболи (четверта група). У піроксенах іони SiO_3^{2-} утворюють нескінченні ланцюги $(\text{SiO}_3^{2-})_x$: енстатит MoSiO_3 , діопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. В амфіболах утворюються стрічки завдяки сполученню між собою через атоми Оксигену піроксенових ланцюгів з найпростішим іоном $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$. Прикладами амфіболів є тремоліт $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, хризотил $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (представник азбестів).

У ланцюгових силікатах окремі ланцюги розміщені паралельно один одному і сполучені між собою катіонами металів за рахунок переважно іонних зв'язків. При цьому роль катіонів полягає тільки у забезпеченні електронейтральності сполук загалом.

До п'ятої групи входять силікати з нескінченними листовими аніонами $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_x$. Вони утворюються в разі подальшої конденсації силікатних іонів або площинного зшивання атомами Оксигену амфіболових стрічок. Так виникають нескінченні шари, які скріплюються між собою катіонами. Прикладом таких мінералів є слюди, зокрема тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Шосту групу утворює описана вище об'ємна каркасна структура кварцу SiO_2 . Якщо в такій структурі атоми Силіцію частково заміщені на атоми Алюмінію, для яких також характерним є тетраедричне оточення атомами Оксигену, то при цьому утворюються каркасні алюмосилікати. Зокрема, в разі заміщення одного із чотирьох атомів Силіцію виникають польові шпати: ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, альбіт $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; двох атомів Силіцію на два атоми Алюмінію – анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Представниками алюмосилікатів є також цеоліти складу $\text{Me}_n^{+k/n}(\text{AlO}_2)_k(\text{SiO}_2)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де k, l, m, n – цілі числа, Me – іон лужного або лужноземельного металу. Прикладом може бути $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Він зневоднюється за температури близько 350°C . Зневоднені цеоліти мають ажурну структуру, містять канали однакового розміру, які для різних типів цеолітів змінюються від 100 до тисяч пікометрів. Ці речовини використовують як ефективні сорбенти. За їх допомогою можна очищувати рідини, гази, тому їх ще називають "молекулярними ситами".

Прикладами алюмосилікатних мінералів із шаруватою структурою є глинисті мінерали. Вони містять полімерний шар алюміній гідроксиду, який виражають загальною формулою $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ і називають гібситним шаром. У таких мінералах гібситний шар з двох боків покритий силікатними шарами. Гібситний шар здатний утворювати оксигенові містки у двох напрямках – вгору і вниз від листка і, таким чином, шаруватий кристал складається з трьох шарів, які сполучені між собою міцними ковалентними зв'язками.

Більшість глинистих мінералів мають властивості гігантських аніонів. Їхні негативні заряди виникають внаслідок ізоморфного заміщення, коли атом чотиривалентного Силіцію заміщується на атом тривалентного Алюмінію з такими самими розмірами. Склад силікатних мінералів часто позначають як зв'язані оксиди, наприклад: каолін $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, берил $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

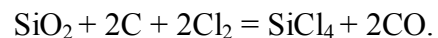
Силікатні мінерали утворились і утворюються досі внаслідок активних геологічних процесів у земній корі, зокрема вулканічної

діяльності. Після утворення мінерали потрапляють під постійний вплив різних чинників навколишнього середовища – тепла, холоду, вітру, води, атмосферних газів тощо. Під їх впливом відбувається поступове руйнування мінералів, яке називають вивітрюванням. Наприклад, руйнування ортоклазу – одного зі складових граніту призводить до утворення розчинної солі, каоліну і піску як кінцевих продуктів вивітрювання (подібно до того, як CO_2 і H_2O є кінцевими продуктами окиснення органічних речовин):

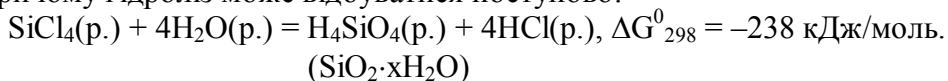


Силікатні матеріали у величезних кількостях виробляють штучно. За обсягами виробництва серед штучних силікатів чільне місце посідає скло. Склад звичайного віконного скла виражають формулою $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$ або $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Частковою заміною атомів Na, Ca, Si на атоми інших елементів одержують багато найрізноманітніших спеціальних сортів скла. Наприклад, скло для лабораторного посуду містить значні кількості оксидів B_2O_3 і Al_2O_3 . Воно характеризується високою хімічною стійкістю (особливо кислотостійкістю) та низьким коефіцієнтом термічного розширення.

З галогенами силіцій утворює найпростіші сполуки типу SiG_4 . З фтором він взаємодіє за звичайних умов з утворенням стійкого газоподібного силіцій фториду SiF_4 . З іншими галогенами реагує лише під час нагрівання. Сполуки SiCl_4 і SiBr_4 – рідини, а SiI_4 – тверда речовина. Силіцій тетрахлорид, як і хлоропохідні деяких інших елементів, можна добути, пропускаючи хлор над розжареною сумішшю SiO_2 і вугілля:

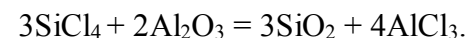


Тетрагалогеніди силіцію – дуже реакційноздатні сполуки. Як галогенангідриди ортосилікатної кислоти, вони легко гідролізують, причому гідроліз може відбуватися поступово:

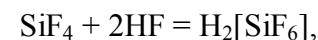


Механізм гідролізу галогенідів силіцію SiG_4 розглядають як результат послідовного відщеплення молекул галогеноводню HG і приєднання молекул води до утворення H_4SiO_4 . Далі молекули ортосилікатної кислоти зазнають поліконденсації. Внаслідок гідролізу тетрагалогеніди силіцію димлять на повітрі, тому, зокрема SiCl_4 , використовують для створення штучного туману.

Тетрахлорид SiCl_4 є активним хлоруючим реагентом, він може взаємодіяти з оксидами металів або неметалів і перетворювати їх на хлориди:



Силіцій тетрафторид SiF_4 може взаємодіяти з фторидною (плавиковою) кислотою HF з утворенням гексафторосилікатної кислоти:



У цій кислоті атом Силіцію перебуває у sp^3d^2 -гібридизованому стані і його координаційне число дорівнює 6. Фторосилікатна кислота у вільному стані не виділена. На відміну від H_2SiO_3 вона є сильною, подібною за силою до сульфатної кислоти. Це зумовлено слабкою взаємодією іонів гідрогену з гексафторосилікатним комплексом. Більшість солей цієї кислоти добре розчиняється у воді, тільки солі лужних та лужноземельних металів мають малу розчинність. Так, лише 2 г $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ розчиняється за звичайних умов у 100 г води. Цим користуються для витіснення інших кислот (наприклад HClO_3 , HClO_4) з розчинів їхніх калійних солей. Навпаки, фторосилікати магнію, цинку та алюмінію є легкорозчинними. Під назвою "флюати" їх застосовують у будівельній справі для надання зацементованим поверхням водонепроникності. Сама кислота та її солі отруйні, що використовують для дезінфекції та боротьби зі шкідниками рослин. Внаслідок утворення легкого SiF_4 скло руйнується плавиковою кислотою:



Інші тетрагалогеніди силіцію гексагалогеносполук не утворюють. Їхня стійкість до дії різних реагентів та нагрівання зменшується в напрямку до SiI_4 .

Алкілгалогенопохідні силіцію використовують для одержання великого класу так званих силіційорганічних сполук (силіконів) – високомолекулярних речовин.

Їх добувають у дві стадії: спочатку реалізують каталітичний синтез з утворенням алкілгалогенопохідних:

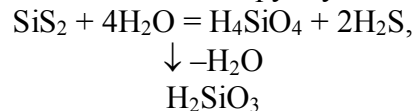


а потім останні піддають гідролізу.

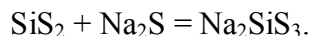
Властивості силіконів визначають відношенням числа радикалів R до числа атомів Si: якщо $\text{R:Si} > 2$, то утворюються густі рідини; якщо $\text{R:Si} \approx 2$ – еластичні каучукоподібні маси; якщо $\text{R:Si} < 2$ – тверді речовини різного ступеня жорсткості. Змінюючи R, можна досить легко

змінювати властивості силіконів. Силікони застосовують як довговічні мастила, для виготовлення термостійкої гуми, створення стійких лаків та пластмас тощо.

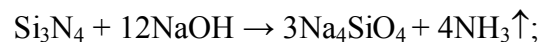
Із сіркою аморфний силіцій взаємодіє лише за температури близько 600 °C з утворенням полімерного силіцій сульфиду SiS_2 , який утворює голчасті кристали. Водою він повільно руйнується:



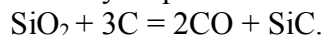
а під час взаємодії із сульфідами лужних металів перетворюється на солі нестійкої тіосилікатної кислоти, тому SiS_2 належить до тіоангідридів:



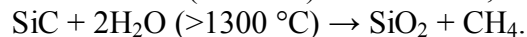
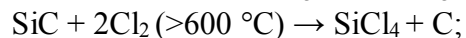
З азотом аморфний силіцій взаємодіє лише за температури понад 1300 °C. При цьому утворюється силіцій нітрид Si_3N_4 – тверда стійка сполука, що повільно руйнується лише розплавом лугу або гарячою концентрованою плавиковою кислотою:



З вуглецем силіцій та його оксид SiO_2 реагують в електропечах за температури близько 2300 °C з утворенням силіцій карбїду:

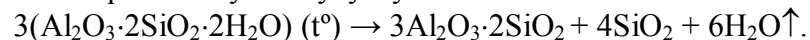


Силіцій карбїд SiC – дуже тверда (за твердістю наближається до алмазу, оскільки зв'язок $\text{Si}-\text{C}$ менш міцний порівняно зі зв'язком $\text{C}-\text{C}$), тугоплавка речовина, що має напівпровідникові властивості. За звичайних умов SiC хімічно стійкий, а під час нагрівання руйнується розплавами лугів (за наявності кисню), хлором, гарячою водяною парою:



Доступність, значна твердість, низька теплопровідність та довговічність природних силікатних матеріалів зумовили надзвичайно широке застосування їх у будівельній справі. Передусім це граніти, глини, пісок тощо. Багато силікатних матеріалів та виробів виготовляють штучно, зокрема цеглу, різноманітну кераміку, вогнетриви. Під час виробництва кераміки використовують

алюмосилікати, які внаслідок термічної обробки мулітизуються, утворюючи термостійку сполуку муліт:



Каолін

Муліт

Світлопроникність, велика твердість, можливість надання найрізноманітніших форм, хімічна інертність, безліч властивостей залежно від складу, доступність у виготовленні зробили скло одним із найпривабливіших і найзастосовніших матеріалів упродовж усього періоду розвитку цивілізації. Портландцемент, який виробляють сотнями мільйонів тонн і широко застосовують як в'язучий засіб у будівництві, також є силікатним матеріалом. Здатність силіцію надавати магнітної проникності сталям використовують під час виготовлення динамної та трансформаторної сталі. Завдяки високій кислототривкості чавунів, які містять 15-17 % Si, їх застосовують у хімічному машинобудуванні. Феросиліцій додають до розплаву під час виплавляння сталі для видалення кисню. При цьому утворюється SiO_2 , який переходить у шлак.

Напівпровідникові властивості чистого силіцію використовують під час виготовлення робочих елементів електронної техніки, а п'єзоелектричні властивості кристалічного кварцу – ультразвукових вібраторів, еталонів частоти. Низький коефіцієнт термічного розширення чистого кварцу, його термостійкість, кислотостійкість, здатність пропускати ультрафіолетове випромінювання застосовують під час виготовлення спеціального посуду. Надчистий кварц іде на виготовлення волоконної оптики. Міцність і термостійкість скловолокна забезпечують його застосування для виготовлення тканин, склопластиків, будівельних матеріалів, а величезні міцність і стійкість частково закристалізованого скляного матеріалу (ситалу) – у будівництві. Сорбційні властивості цеолітів, силікагелів використовують для очищення газів, рідин, у медицині. Висока твердість карборунду забезпечує його використання під час виготовлення бурового інструменту, для шліфування та полірування металів. Обробкою розчином натрій силікату створюють вогнезахисний шар і надають деревині вогнезахисних властивостей. Дезінфекційні властивості H_2SiF_6 використовують у пивоварінні.

Контрольні питання і задачі

1. Грунтуючись на електронній терії валентності, виведіть формули сполук кремнію з Магнієм та Гідрогеном.
2. Щоб добути кремній, прожарюють суміш кремнезему і металічного магнію. Напишіть рівняння реакції і обчисліть теоретично потрібний процентний склад вихідної суміші.
3. Чим кремній схожий на типові метали і якими фізичними і хімічними властивостями відмінний від них?
4. Яку сполуку з воднем утворює кремній? Що ви знаєте про її фізичні властивості? Напишіть рівняння реакції горіння цієї сполуки і поясніть, чому її полум'я яскраво світиться.
5. Як одержати силікатну кислоту? Опишіть її властивості.
6. Як одержати нерозчинні силікати (хімічні „водорості”)? Як з білого піску добути розчинні у воді хімічні сполуки? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
7. Подайте у вигляді сполук оксидів формули таких мінералів: анортиту, серпентину, альбіту, вілеміту, ортоклазу.
8. При нагріванні суміші білого піску з коксом в електричній печі до 3500°C утворюється сполука, до складу якої входить близько 70% кремнію і 30% вуглецю. Напишіть рівняння цієї реакції.
9. Для вироблення скловолокна застосовують скло такого складу: кремнезем -54%; глинозем-14%; Бор оксид -10%; Кальцій оксид-16%, Магній оксид – 2%. Використовуючи ці дані, розмістіть зазначені складові частини в порядку зменшення молярних відношень.

р-ЕЛЕМЕНТИ V ГРУПИ

До р-елементів V групи належать Нітроген N, Фосфор P, Арсен As, Стилбій Sb і Бісмут Bi, причому Нітроген і Фосфор є типовими елементами, а решта – утворюють підгрупу Арсену. Електронна конфігурація валентних підрівнів елементів в основному стані ns^2np^3 .

На останньому енергетичному рівні атоми елементів цієї підгрупи мають по три одноелектронні орбіталі, які можуть утворювати три ковалентні зв'язки. Водночас у зв'язуванні можуть брати участь двохелектронна орбіталь, а в разі елементів, розміщених після Нітрогену, також вільні nd -орбіталі. Так, Нітроген здатний утворювати четвертий ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом з використанням своєї неподіленої пари електронів. Прикладом може

бути іон амонію NH_4^+ та його численні похідні. Під час утворення ковалентних зв'язків валентні орбіталі атомів Нітрогену переходять у стан sp^3 -, sp^2 - або sp - гібридизації, причому в двох останніх випадках крім σ -зв'язків виникають один або два π -зв'язки. На останньому енергетичному рівні атома Нітрогену d -орбіталі відсутні, перехід же валентного електрона на орбіталь наступного енергетичного рівня ($n = 3$) потребує великих витрат енергії, які значно перевищують виграш енергії внаслідок утворення хімічного зв'язку. Отже, максимально можлива валентність Нітрогену в його сполуках дорівнює 4, і кожна пара електронів чотирьох ковалентних зв'язків займає одну із чотирьох орбіталей.

На відміну від Нітрогену решта атомів р-елементів V групи мають nd -підрівень, вакантні орбіталі якого здатні брати участь в утворенні додаткових ковалентних зв'язків, за рахунок чого їх ковалентність може зростати до 5.

Слід зазначити ще одну загальну особливість р-елементів 3-го та наступних періодів: на відміну від р-елементів 2-го періоду для них не властиве утворення π -зв'язків типу $p_{\pi}-p_{\pi}$. Це пояснюється тим, що в міру збільшення розмірів атомів можливість перекривання між собою гантелеподібних р-орбіталей різко зменшується.

Для них характерним стає π -зв'язування за участю вільних d -орбіталей, тобто перекривання $p_{\pi}-d_{\pi}$ -типу, яке відбувається за донорно-акцепторним механізмом, причому акцепторами електронних пар є d -орбіталі, а донорами – атоми інших елементів, передусім Оксигену. Тому sp - та sp^2 -гібридизовані стани для них не характерні, а в сполуках цих елементів найчастіше реалізується sp^3 -гібридизація.

Електронегативність атома Нітрогену дорівнює 3,0, він поступається лише Флуору і Оксигену. У сполуках з менш електронегативними елементами він набуває негативних ступенів окиснення, і навпаки, в разі сполучення з Оксигеном і Флуором атом Нітрогену стає позитивно поляризованим. В останніх випадках атом Нітрогену має позитивні ступені окиснення до +5. Найстійкішим є його ступінь окиснення 0, що пояснюється особливостями будови молекули N_2 , в якій атоми сполучені між собою міцним потрійним зв'язком. Атом Фосфору має більші розміри і меншу електронегативність (2,1), тому найнижчий його ступінь окиснення –3 стає менш стійким порівняно з Нітрогеном, а найстійкішим є вищий ступінь окиснення +5. У сполуках

Фосфору з більш електронегативними елементами можливі також інші позитивні ступені окиснення, передусім +1 та +3.

У ряду As – Sb – Bi зменшується стійкість вищого ступеня окиснення +5 і стабілізується ступінь окиснення +3, який відповідає залученню до утворення хімічних зв'язків тільки валентних пр-електронів внаслідок зростання різниці енергій між ns- та пр-підрівнями атомів. Ця закономірність особливо чітко виявляється для Бісмуту завдяки сильно вираженій здатності пари 6s-електронів проникати до ядра під подвійний екран $4f^{14}$ - та $5d^{10}$ -орбіталей (так званий ефект інертної $6s^2$ -пари).

У силу цих причин для Арсену приблизно однаково характерні ступені окиснення +3 та +5, для Стибію частіше трапляється ступінь окиснення +3 (поряд з певним поширенням сполук Стибію (V)). Для Бісмуту найхарактернішим є ступінь окиснення +3, тоді як сполуки Бісмуту (У) малочисельні, належать до сильних окисників та легко перетворюються на сполуки Бісмуту (III). Деякі характеристики елементів V групи наведено в табл. 4. Чинники збільшення радіусів атомів та відповідного зменшення електронегативності в ряду N – P – As – Sb – Bi впливають на властивості простих речовин і сполук елементів: поступово зменшується стійкість неметалічних форм простих речовин і збільшується стійкість металоподібних (Нітроген – типовий неметал з великою електронегативністю, а Бісмут – типовий метал, електронегативність якого лише 1,70), послаблюються кислотні та посилюються основні властивості бінарних сполук елементів, їхніх гідроксидів тощо.

Таблиця 4 - Характеристики р-елементів V групи

Показник	N	P	As	Sb	Bi
Радіус атома, пм	71	130	148	161	182
Енергія іонізації, еВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,29
кДж/моль	1402	1012	947	833	703
Електронегативність	3,0	2,1	2,0	1,8	1,7
Довжина зв'язку E–E, пм	110	200	229	267	–
Вміст у земній корі, % (мол.)	0,025	0,05	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

НІТРОГЕН

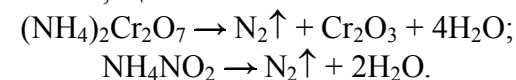
Нітроген є типовим неметалічним елементом, конфігурація валентних підрівнів його атома в основному стані $2s^2 2p^3$. В утворенні хімічних зв'язків крім трьох одноелектронних 2p-орбіталей атома Нітрогену може брати участь також двоелектронна 2s-орбіталь, що спричинює збільшення його валентності до 4.

Завдяки високій електронегативності Нітроген утворює численні сполуки, в яких має ступені окиснення –3, –2, –1, причому найнижчому з них відповідає заповнення електронної оболонки його атома до стійкої конфігурації інертного газу неону. До таких сполук належать нітриди та водневі сполуки Нітрогену (амоніак, гідразин, гідроксиамін та їхні похідні). У разі сполучення з більш електронегативними елементами (Флуор, Оксиген) ступені окиснення Нітрогену становлять +1, +2, +3, +4, +5. До таких найважливіших сполук Нітрогену належать його оксигеновмісні сполуки – оксиди, кислоти, солі.

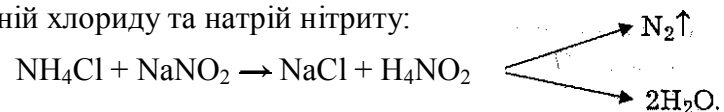
Вміст Нітрогену на Землі становить 0,025 % (мол.) або 0,01 % (мас.). Найбільша його частина (близько 99,8%) зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини N_2 , маса якої становить $4 \cdot 10^{15}$ т (над 1 га земної поверхні – 80 тис. тонн вільного азоту). Нітроген входить до складу білків тваринного та рослинного походження. З мінералів технічне значення мають нітрати натрію, калію, кальцію (чильська селітра $NaNO_3$, індійська селітра KNO_3 , норвезька селітра $Ca(NO_3)_2$). У великих кількостях складні нітрогеновмісні сполуки входять до складу нафти (до 1,5 % (мас.)) та кам'яного вугілля (до 2,5 % (мас.)).

У промисловості азот добувають у великих кількостях фракційною дистиляцією скрапленого повітря. При цьому насамперед відганяються найлегкіші речовини – азот ($t_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$) та інертні гази. Від домішок кисню (декілька відсотків) азот очищають хімічно, пропускаючи його крізь систему з розжареною металічною міддю, де практично весь кисень зв'язується в оксид CuO. До споживачів азот надходить у чорних сталевих балонах під тиском 15 МПа.

У лабораторії невеликі кількості азоту добувають термічним розкладом амонійних солей, що містять в аніоні елемент-окисник:



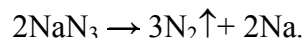
Замість NH_4NO_2 можна використовувати суміш концентрованих розчинів амоній хлориду та натрій нітриту:



Азот одержують також пропусканням амоніаку крізь нагрітий купрум (II) оксид:



Азот високого ступеня чистоти добувають термічним розкладом азидів активних металів:



Молекула азоту N_2 двохатомна, неполярна, має малий розмір і низьку здатність до поляризації. У конденсованих станах між молекулами азоту діють лише слабкі сили дисперсійної взаємодії, тому за звичайних умов азот – це безбарвний газ, що має низькі температури плавлення (-210°C) і кипіння ($-195,8^\circ\text{C}$), без запаху, погано розчиняється у воді (за нормальних умов у 100 об'ємах води – 2,35 об'єму азоту).

Атоми в молекулі азоту сполучені потрійним ковалентним зв'язком, який є абсолютно унікальним. Немає інших двохатомних гомоатомних молекул, де зв'язок подібного типу реалізувався і був таким міцним.

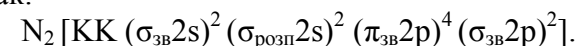
З погляду методу валентних зв'язків такий зв'язок утворюється за рахунок перекривання між собою трьох одноелектронних р-орбіталей кожного з атомів азоту.

Утворення молекули N_2 супроводжується виділенням значної кількості теплоти (940 кДж/моль), тому ця молекула дуже стійка й для її руйнування необхідні значні витрати енергії. Між'ядерна відстань $\text{N}-\text{N}$ дуже мала (110 пм), що також підтверджує надзвичайно високу міцність молекули N_2 . Потрійний зв'язок $\text{N}\equiv\text{N}$ за енергією (942 кДж/моль) еквівалентний шести одинарним зв'язкам $\text{N}-\text{N}$ (160 кДж/моль), тоді як енергія потрійного зв'язку $\text{C}\equiv\text{C}$ в молекулі ацетилену C_2H_2 (830 кДж/моль) еквівалентна енергії лише двох з половиною одинарних зв'язків $\text{C}-\text{C}$. При цьому слід враховувати, що одинарний зв'язок $\text{N}-\text{N}$ набагато менш міцний (160 кДж/моль), ніж одинарний зв'язок $\text{C}-\text{C}$ (345 кДж/моль). Така різниця в міцності одинарного гомоатомного зв'язку між атомами елементів, розміщених поряд у періодичній системі, зумовлена наявністю в атомі Нітрогену незв'язуючих електронів, які не

беруть участі в утворенні одинарного зв'язку, але послаблюють його, оскільки незв'язуючі електрони посилюють міжатомне відштовхування. Саме тому ланцюги $-\text{N}-\text{N}-\text{N}-$, на відміну від аналогічних вуглецевих ланцюгів, нестійкі.

Найміцнішим (510 кДж/моль) є перший зі зв'язків у молекулі N_2 , який розривається. Саме це перешкоджає руйнуванню потрійного зв'язку $\text{N}\equiv\text{N}$ (для Карбону послідовність зміни міцності одинарного, подвійного і потрійного зв'язків зворотна).

Електронну формулу молекулярних орбіталей молекули N_2 можна записати так:



Із десяти електронів молекули N_2 вісім розміщені на зв'язуючих орбіталях, два – на розпушувальних. Шість зв'язуючих електронів є в надлишку й утворюють у молекулі N_2 потрійний зв'язок. Відсутність на молекулярних орбіталях неспарених електронів визначає діамagnetизм молекулярного азоту.

Завдяки наявності потрійного зв'язку молекула N_2 має надзвичайно малу константу дисоціації на атоми:



Навіть у разі нагрівання до температури 3000°C ступінь дисоціації молекул азоту не перевищує 0,1%.

Міцність молекули N_2 зумовлює ендотермічність більшості сполук Нітрогену, тому молекулярний азот малоактивний, а сполуки його термічно малостійкі й під час нагрівання відносно легко розкладаються. Він не горить і не підтримує горіння інших речовин. Навпаки, сам молекулярний азот є кінцевим продуктом окиснення нітрогеновмісних речовин, тому в природі він трапляється переважно у вигляді простої речовини.

З цим пов'язана так звана проблема зв'язаного азоту. Споживання зв'язаного Нітрогену рослинами і тваринами призводить до збіднення навколишнього середовища на сполуки Нітрогену. Цей дефіцит має поповнюватися штучним шляхом, оскільки природне поповнення запасів зв'язаного Нітрогену (грози, азотобактерії тощо) не компенсує його втрат. Виключне значення у вирішенні проблеми зв'язаного Нітрогену мають дві реакції: синтез амоніаку та його каталітичне окиснення.

Основним джерелом Нітрогену є земна атмосфера, яка містить вільний азот N_2 . Атмосферний азот переходить у зв'язаний стан під час

грозових розрядів та внаслідок життєдіяльності бобових культур. Сполуки азоту нагромаджуються у ґрунті у вигляді амоніаку NH_3 або іонів NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- . Всі вони розчинні у воді і можуть вимиватися з ґрунту ґрунтовими водами. Ці сполуки Нітрогену використовують рослини у процесі росту, далі вони переходять в організми тварин, які поїдають ці рослини. Екскременти тварин, а також відмерлі рослини під дією певних бактерій розкладаються з виділенням азоту в атмосферу, чим і завершується кругообіг Нітрогену в природі.

Природний Нітроген складається з двох стабільних нуклідів: ^{14}N (99,635%) і ^{15}N (0,365%).

Велика стійкість молекул азоту N_2 значною мірою визначає особливості його хімічних властивостей. Саме тому другий типовий елемент V групи – Фосфор (особливо білий) є активнішим у вигляді простої речовини, ніж молекулярний азот N_2 . Це пояснюється тим, що ентальпія гемолітичної дисоціації молекул азоту N_2 на атоми приблизно в 1,5 раза більша, ніж молекул фосфору P_4 . Природно, що азот в атомарному стані хімічно активніший, ніж атомарний фосфор, електронегативність якого становить лише 2,1.

За звичайних умов азот безпосередньо реагує лише з літієм, під час нагрівання – з іншими металами та деякими менш електронегативними неметалами з утворенням нітридів, в яких Нітроген має ступінь окиснення -3 :



Внаслідок високої термічної стійкості азоту він не горить і не підтримує горіння, проте в його середовищі горить магній. Це пояснюється тим, що в разі утворення нітриду під час взаємодії азоту з магнієм енергії виділяється більше, ніж необхідно для розриву зв'язку у молекулі N_2 .

Штучне добування атомарного азоту здійснюють пропусканням газоподібного N_2 під зниженим тиском крізь поле високочастотного електричного розряду. Атомарний азот значно активніший за молекулярний: вже за кімнатної температури він реагує з сіркою, фосфором, арсеном, а також із ртуттю та багатьма іншими металами з утворенням нітридів.

Азот окиснюється фтором. Внаслідок екзотермічної реакції між простими речовинами утворюється Нітроген фторид NF_3 , в якому Нітроген має ступінь окиснення $+3$. Нітроген фторид має пірамідальну

будову і довжину зв'язків 137 пм. З іншими галогенами азот безпосередньо не взаємодіє, але такі сполуки існують. Їх добувають непрямыми способами. За високих температур, тиску та наявності каталізаторів азот взаємодіє з воднем, киснем, вуглецем та іншими елементами, наприклад:



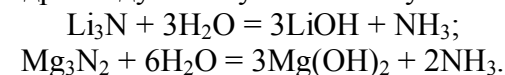
Нітроген у своїх сполуках може мати ступені окиснення -3 , -2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$.

Класифікація основних типів неорганічних сполук Нітрогену за ступенями його окиснення подана нижче:

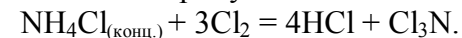
+5	N_2O_5 , HNO_3 , NaNO_3
+4	NO_2
+3	N_2O_3 , HNO_2 , NaNO_2 , NF_3
+2	NO
+1	N_2O
0	N_2
-1	NH_2OH
-2	N_2H_4
-3	NH_3 , LiN , BN , Si_3N_4 , I_3N , $\text{NH}_4(\text{OH})$

Нітриди металів на відміну від галогенідів і сульфідів не належать до солей, оскільки відсутня кислота, яка їм відповідала б. Властивості нітридів залежать від природи металу.

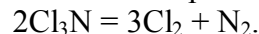
Нітриди активних металів, насамперед s-елементів I та II груп, мають переважно іонний характер зв'язку. Вони утворюють іонні кристалічні ґратки, є хімічно активними, зокрема легко розкладаються водою з утворенням гідроксиду металу та амоніаку:



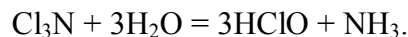
У нітридах неметалічних елементів зв'язки між атомами мають ковалентний характер. Відомі, наприклад, сполуки Нітрогену з галогенами, причому на відміну від Флуору сполуки інших галогенів з Нітрогеном – ендотермічні речовини. У вільному стані виділений хлор нітрид Cl_3N ($\Delta H_{298}^0 = 229$ кДж/моль), який утворюється у вигляді жовтих олійстих крапель ($t_{\text{пл}} = -27$ °C, $t_{\text{кип}} = 71$ °C) під дією хлору на концентрований розчин амоній хлориду:



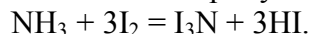
Уже під час відносно слабкого нагрівання (близько 90 °С) або в разі удару він з вибухом розкладається на прості речовини:



У воді Cl_3N майже не розчиняється, але повільно практично повністю гідролізує за схемою:



Характер продуктів свідчить про негативно поляризований стан Нітрогену в цій сполуці. Під дією йоду на концентрований розчин NH_3 виділяється темно-коричневий осад йод нітриду:



Ця сполука вкрай нестійка і в сухому вигляді вибухає при найменшому дотику з утворенням простих речовин.

Нітриди інших неметалів (BN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 тощо) – тверді полімерні речовини з високими температурами плавлення (2000–3000 °С). Вони належать до діелектриків або напівпровідників.

Найчисленнішими та різноманітними є нітриди d-елементів. За зовнішнім виглядом ці нітриди нагадують метали і мають металічні властивості (блиск, електронну провідність). Це кристалічні речовини змінного складу з металічним зв'язком, наприклад TiN , Fe_4N , Fe_3N , Ni_3N , Cr_2N , які утворюються внаслідок втіснення атомів Нітрогену в пустоти кристалічної ґратки металів, що спричинює її зміщення. Саме тому нітриди d-металів характеризуються високими твердістю і тугоплавкістю, причому тугоплавкість нітридів часто перевищує тугоплавкість вихідних металів (табл. 5).

Таблиця 5 - Температури плавлення деяких d-елементів та їхніх нітридів

Метал	$t_{\text{пл}}$ °С	Нітрид	$t_{\text{пл}}$ °С
Ti	1668	TiN	3220
Zr	1855	ZrN	2950
Hf	2220	HfN	2982
V	1900	VN	2050
Nb	2470	NbN	2573
Ta	3015	TaN	3090

Більшість нітридів d-елементів мають низьку хімічну активність, не реагують з водою, не розкладаються розчинами кислот, стійкі до окиснення на повітрі. Ступені окиснення елементів у таких сполуках

зазвичай беруть за нуль. Одержані також нітриди d-елементів стехіометричного складу, наприклад Zr_3N_4 , Ta_3N_5 . Висока тугоплавкість та хімічна стійкість зумовлюють широке застосування нітридів d-елементів як функціональних матеріалів.

Основною вихідною речовиною для промислового одержання сполук Нітрогену є азот повітря. Його переведення у зв'язаний стан реалізують переважно синтезом амоніаку:

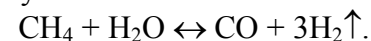


Реакція синтезу амоніаку є екзотермічною, а її перебіг супроводжується зменшенням ентропії, тому зміщенню рівноваги у бік утворення кінцевого продукту сприяють підвищення тиску в системі та зниження температури. Вплив цих чинників добре ілюструє залежність виходу амоніаку від температури і тиску в азотоводневій суміші стехіометричного складу.

Найбільше зміщення рівноваги в бік утворення NH_3 та найдоцільніші співвідношення речовин досягаються за порівняно низьких температур та високого тиску. Так, за температури 200 °С і тиску 100 МПа вихід NH_3 становить 98,29 %. Однак синтез амоніаку навіть за відносно високої температури, наприклад 700 °С, відбувається надзвичайно повільно, що абсолютно неприйнятно для промисловості. Якщо ж для прискорення реакції до необхідного рівня значно підвищити температуру, то стану рівноваги можна досягти швидко, але дуже малим стане вміст амоніаку в системі (рівновага зміститься у бік вихідних речовин). З огляду на це, синтез амоніаку проводять за наявності каналізатора, який забезпечує необхідне збільшення швидкості реакції без одночасного зміщення стану рівноваги. У цьому процесі використовують губчастий залізний каталізатор, який містить промотори (Al_2O_3 , K_2O та CaO).

Підвищення тиску зумовлює зміщення рівноваги в бік утворення амоніаку і зростання швидкості реакції внаслідок збільшення парціального тиску вихідних реагентів.

У промисловості каталітичний процес синтезу амоніаку найчастіше проводять за температур 400–500 °С і тиску 30–32 МПа. Водень, необхідний для приготування азотоводневої суміші, добувають конверсією природного газу:



У лабораторії зазвичай використовують 25 %-й розчин NH_3 або рідкий амоніак, який постачають у сталевих балонах. Невеликі кількості амоніаку добувають із солей амонію:



За звичайних умов амоніак NH_3 – безбарвний, легший за повітря газ із задушливим запахом ($t_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -33,4^\circ\text{C}$). Амоніак досить токсичний, подразнює слизові оболонки, а гостре отруєння призводить до ураження очей і легень.

Молекула NH_3 має структуру трикутної піраміди з атомом Нітрогену у вершині (sp^3 -гібридизований стан атома Нітрогену). Четверта вершина тетраедра, утвореного орбіталями атома Нітрогену, зайнята неподіленою парою електронів. Саме наявність неподіленої пари електронів зумовлює зазначений вище просторовий розподіл зв'язків, оскільки чинить сильну відштовхувальну дію на зв'язки $\text{N}-\text{H}$.

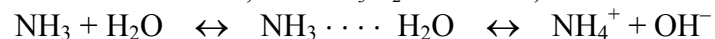
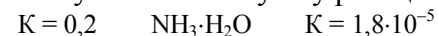
Молекула NH_3 – яскраво виражений донор електронної пари, характеризується високою полярністю ($\mu = 0,49 \cdot 10^{-29}$ Кл·м), оскільки електрони зв'язків $\text{N}-\text{H}$ досить сильно зміщені від атомів Гідрогену до атомів Нітрогену. Полярність зв'язку $\text{N}-\text{H}$ зумовлює наявність між молекулами NH_3 водневого зв'язку, що в свою чергу визначає низку екстремальних властивостей рідкого і твердого амоніаку порівняно з іншими водневими сполуками елементів V групи, для яких водневі зв'язки не характерні. Саме тому температури плавлення і кипіння амоніаку досить високі, він характеризується значною ентальпією випаровування і легко скраплюється. На цьому ґрунтується його використання в холодильних машинах.

Для амоніаку характерними є реакції приєднання, заміщення та окиснення. У реакціях приєднання в утворенні зв'язків бере участь активна просторова напрямлена орбіталь атома Нітрогену, яка має неподілену пару електронів. З позицій електронної теорії кислот та основ, амоніак є типовою основою Льюїса, здатною сполучатися з частинками, які виступають акцепторами електронних пар, тобто є кислотами Льюїса.

За розчинністю у воді NH_3 перевершує будь-який інший газ: 1 об'єм води за температури 0°C вбирає 1200 об'ємів газоподібного NH_3 , а за температури 20°C – 700 об'ємів. Це зумовлено утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків. При цьому можливі два механізми виникнення водневих зв'язків між амоніаку і води.

Електронодонорна здатність молекули амоніаку виражена сильніше, ніж молекули води (електронегативність Нітрогену менша, ніж Оксигену), а зв'язок $\text{H}-\text{O}$ у воді з цих самих причин є полярнішим порівняно зі зв'язком $\text{H}-\text{N}$ у молекулі амоніаку, тому міжмолекулярний водневий зв'язок виникає переважно за першою схемою. Про це також свідчать менша довжина водневого зв'язку і більша його енергія.

У водному розчині спостерігається часткове утворення іонів амонію NH_4^+ та OH^- . Останні зумовлюють лужну реакцію середовища:



Константа іонізації невелика ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$), тобто рівновага цієї реакції сильно зміщена вліво. Наприклад, у розчині з молярною концентрацією амоніаку 1 моль/л на іони дисоціює тільки 0,4 % асоціату NH_3 і H_2O .

Концентрований розчин амоніаку, який надходить у продаж, зазвичай має густину $0,91 \text{ г/см}^3$ і містить 25 % (мас.) NH_3 (тобто наближається до складу $\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

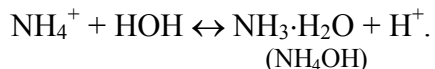
У разі охолодження розчинів амоніаку можна виділити кристалогідрати складу $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -77^\circ\text{C}$), $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -78^\circ\text{C}$), $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -97^\circ\text{C}$), які складаються з ланцюгів молекул NH_3 і H_2O , зшитих водневими зв'язками. Молекули NH_4OH у них відсутні. Тому, хоча розчин NH_3 у воді і називають "амоній гідроксидом", ця назва умовна, оскільки молекула NH_4OH як хімічний індивід не існує (як не існують гідроксоній гідроксид H_3OOH та амоній дигідронітрид NH_4NH_2). Отже, водні розчини амоніаку мають основні властивості не за рахунок утворення сполуки NH_4OH , а завдяки надзвичайно вираженій донорній активності атома Нітрогену в молекулі амоніаку.

Під час взаємодії амоніаку з кислотами за донорно-акцепторним механізмом утворюються солі амонію:



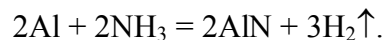
Сам іон NH_4^+ та більшість солей амонію безбарвні. В твердому стані солі амонію утворюють структури, характерні для речовин зі значною часткою іонного зв'язку, тому вони добре розчиняються у воді, майже повністю дисоціюють. Іон NH_4^+ має тетраедричну структуру: у вершинах тетраедра розташовані атоми Гідрогену, а в центрі – атом Нітрогену (реалізується sp^3 -гібридизація, валентний кут становить $109^\circ 28'$). Позитивний заряд рівномірно розподілений між усіма атомами

Гідрогену. Завдяки тому, що радіуси іонів NH_4^+ (142 пм) та K^+ (133 пм) близькі, солі цих катіонів за властивостями подібні між собою. Відмінність полягає лише в тому, що солі амонію зазнають часткового й оборотного гідролізу за катіоном:

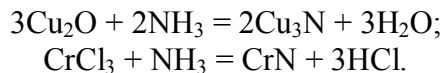


Дуже численними і різноманітними є комплексні сполуки металів, в яких лігандом є амоніак.

Для амоніаку властиві реакції заміщення атомів Гідрогену на атоми металу. Їх здійснюють нагріванням металів у середовищі аміаку, наприклад:

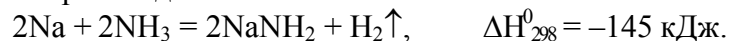


Такі реакції є зручним методом добування нітридів металів. Іноді замість металів можна використовувати їх оксиди або галогеніди, наприклад:

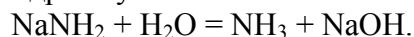


Перебіг цих реакцій зумовлений леткістю води чи галогеноводнів за високих температур.

У разі заміщення в молекулі NH_3 тільки одного атома Гідрогену на атом металу утворюються дигідрогеннітриди (дигідронітриди), або аміді. Наприклад, під час пропускання сухого амоніаку над розплавленим металічним натрієм утворюється безбарвний кристалічний натрій амід:

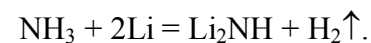


При цьому Гідроген амоніаку знижує свій ступінь окиснення, й амоніак відіграє роль окисника. З іншого боку, такі реакції ілюструють виявлення амоніаком кислотних властивостей. Аміді металів є сполуками з іонною кристалічною будовою, в яких амоніак відіграє роль кислоти. Кислотна природа NH_3 виражена дуже слабо, константа кислотної іонізації надзвичайно мала ($\text{pK}_a=35$), тому солі амоніаку як кислоти у воді повністю гідролізують:

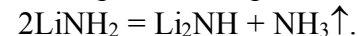


Аміді також утворюються під час взаємодії натрію з рідким амоніаком.

У разі заміщення на атоми металу двох атомів Гідрогену молекули амоніаку утворюються гідрогеннітриди (гідронітриди), або іміді. Прикладом може бути взаємодія сухого аміаку з розплавленим літієм:

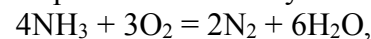


Іміді, крім того, можна отримати обережним нагріванням амідів:

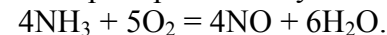


Іміді подібно до амідів також відповідають кислотній функції амоніаку.

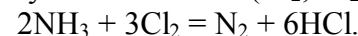
Ступінь окиснення атома Нітрогену в молекулі амоніаку та солях амонію становить -3 . Він є найнижчим із можливих для даного елемента, тому амоніак належить до відновників. Проте його відновна здатність виражена досить слабо. Це зумовлено тим, що NH_3 та іон NH_4^+ відносно стійкі. Так, амоніак не горить у повітрі, не окиснюється у розчинах багатьма окисниками, наприклад сполуками хрому (VI), але в середовищі чистого кисню горить жовтим полум'ям:



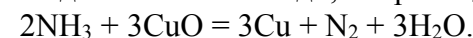
а за наявності каталізаторів процес відбувається за реакцією:



Сильні окисники здатні окиснювати амоніак у його розчинах. Наприклад, він швидко реагує з галогенами (Cl_2 , Br_2):

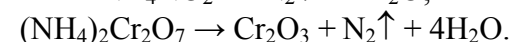
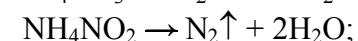


Амоніак здатний відновлювати оксиди, наприклад:

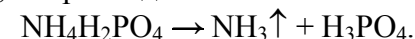


Солі амонію стійкі за звичайних умов, але під час нагрівання розкладаються. Характер продуктів, а також особливості самого процесу перебігу реакцій визначаються властивостями кислоти, яка утворює сіль.

Якщо аніон кислоти має сильну окиснювальну здатність, то відбувається окиснення амонійного Нітрогену солі, наприклад:



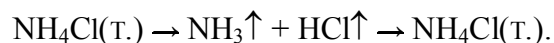
У разі термічного розкладу амонійних солей нелетких кислот, аніони яких не здатні до окиснення амонійного Нітрогену, виділятиметься амоніак, наприклад:



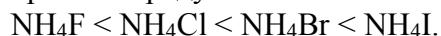
У разі термічного розкладу амонійних солей летких кислот продукти реакції разом переміщуються від зони нагрівання і на охолоджених поверхнях знову реагують між собою з утворенням вихідної солі. Так поведуться, зокрема, галогеніди амонію:

Нагрівання

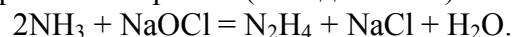
Охолодження



Термічна стійкість однотипних солей амонію зазвичай збільшується в міру зростання сили кислоти. Так, стійкість до нагрівання закономірно зростає в ряду солей:



Гідразин N_2H_4 добувають обережним окисненням амоніаку у водному розчині натрій гіпохлоритом (метод Рашига):

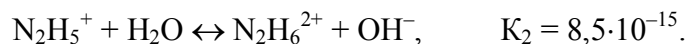


За звичайних умов гідразин – безбарвна токсична рідина, яка легко випаровується ($t_{\text{кип}} = 113,5\text{ }^\circ\text{C}$), за запахом нагадує амоніак, має високу діелектричну проникність ($\epsilon = 52$ за температури $25\text{ }^\circ\text{C}$), подібно до амоніаку є ефективним іонізуючим розчинником.

Молекула гідразину складається з двох сполучених між собою груп $-\text{NH}_2$, орбіталі атомів Нітрогену в яких перебувають у стані sp^3 -гібридації. Вони просторово повернуті одна відносно іншої, що зумовлює високу полярність молекули гідразину ($|\mu| = 0,62 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

За хімічними властивостями гідразин подібний до амоніаку. Завдяки наявності у кожного, з двох атомів Нітрогену вільних пар електронів він здатний виступати донором цих пар, і для нього характерні реакції приєднання. Гідразин утворює водневі зв'язки, приєднує іони Гідрогену води та кислот.

У водних розчинах гідразину водневі зв'язки утворюються між його молекулами і молекулами води. При цьому встановлюється рівновага:

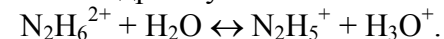


Внаслідок взаємодії гідразину з однією молекулою води утворюється катіон гідразонію N_2H_5^+ . Як і для амоніаку, існування гідразоній - гідроксидів не доведене. Порівняно з амоніаком розчин гідразину у воді є слабкішою основою, що пояснюється впливом сусіднього сильно електронегативного атома Нітрогену, який зменшує електронну густину. Природно, що такий вплив значно зростає, коли атом Нітрогену, що приєднав катіон Гідрогену, набуває позитивного заряду. Він настільки сильно відтягує до себе електронну пару, що протонування другого атома Нітрогену дуже незначне. Про це свідчить величина другої константи дисоціації, яка менша за першу майже на 8 порядків.

Однак завдяки наявності двох вільних пар електронів гідразин здатний виступати як двокислотна основа й утворювати два ряди солей гідразонію, наприклад:



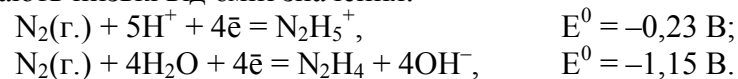
Катіон $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ стійкий лише за умови великого надлишку сильної кислоти, інакше він повністю гідролізує:



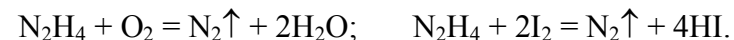
Найпоширеніший серед солей гідразину малорозчинний гідразоній сульфат $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$. Відомі комплексні сполуки гідразину, в яких він, подібно до амоніаку, виступає лігандом. Як правило, гідразин є моодентатним лігандом, тобто займає одне координаційне місце, що пояснюється нестійкістю тричленного циклу. Природно, що валентні електрони другої групи атомів NH_2 його молекули залишаються вільними, це може виявлятися, наприклад, під час взаємодії з кислотами. Так, комплексні сполуки платини (II) типу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$, до складу яких входить гідразин, здатні приєднувати ще дві молекули HCl .

Гідразин має проміжний для атома Нітрогену ступінь окиснення -2 , що зумовлює його здатність бути як відновником, так і окисником.

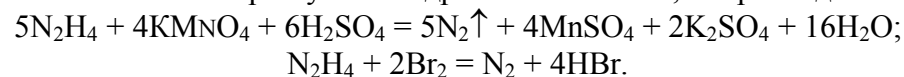
Гідразин – сильний відновник, особливо в лужному середовищі. Це найважливіша його функція в окисно-відновних реакціях. Стандартні електродні потенціали, які відповідають окисненню гідразину, мають низькі від'ємні значення:



Основним продуктом його окиснення є вільний азот. Хоча азот у гідразині має ступінь окиснення -2 , він значно активніший відновник, ніж амоніак. Це пояснюють меншою стійкістю молекули N_2H_4 порівняно з NH_3 . Гідразин окиснюється не лише чистим киснем, а й повітрям (на відміну від амоніаку за відсутності каталізатора), а також йодом:



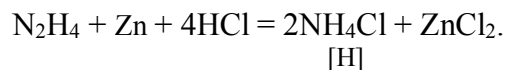
Сильні окисники реагують з гідразином миттєво, наприклад:



Гідразин та його похідні у водних розчинах легко відновлюють іони малоактивних металів з їхніх солей з утворенням металічних дзеркал, наприклад:

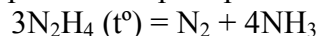


Окиснювальна здатність гідразину виявляється дуже слабо. Її можна спостерігати в разі відновлення його атомарним воднем, наприклад, у відновлювальній системі $\text{Zn} + \text{HCl}$:

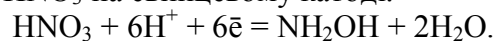


[H]

Під час нагрівання гідразин диспропорціює:



Гідроксиламін NH_2OH утворюється внаслідок електрохімічного відновлення розчину HNO_3 на свинцевому катоді:



Це біла кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$) з низькою термічною стійкістю (за температури понад 100°C вибухає). Його водні розчини більш стійкі. Молекула NH_2OH має вигляд піраміди з атомом Нітрогену на вершині.

Як і в молекулі амоніаку, орбіталі атома Нітрогену в молекулі гідроксиламіну перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Одна з чотирьох гібридизованих орбіталей зайнята неподіленою парою електронів. Її наявність зумовлює електронодонорні властивості гідроксиламіну. Він здатний утворювати водневі зв'язки, з водою змішується у будь-яких співвідношеннях, реакція середовища лужна. Подібно до NH_3 , водний розчин NH_2OH – однокислотна слабка основа.

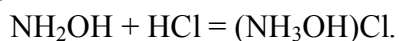
Основна функція гідроксиламіну порівняно з амоніаком і гідрaziном виражена слабше:



$$K = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K = 9,3 \cdot 10^{-7} \quad K = 8,9 \cdot 10^{-9}$$

Наведену послідовність можна пояснити, виходячи з будови молекул цих речовин. Гідразин і гідроксиламін є похідними NH_3 , в якому один атом Гідрогену заміщений відповідно на групу атомів NH_2 - та $-\text{OH}$. Сильно електронегативні атоми Нітрогену й особливо Оксигену у складі замісника здатні притягувати до себе електронну густину центрального атома Нітрогену і тим самим послаблювати електронодонорну здатність основи порівняно з амоніаком.

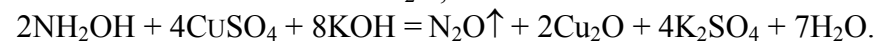
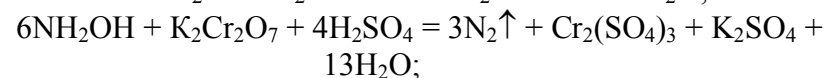
З кислотами гідроксиламін утворює солі гідроксиламонію $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$, найпоширенішою серед яких є гідроксиламоній хлорид, що утворюється за реакцією:



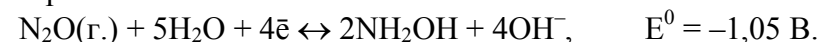
Солі гідроксиламонію – стійкі безбарвні кристалічні речовини, які переважно добре розчиняються у воді. Їх найчастіше використовують на практиці, оскільки сам NH_2OH набагато менш стабільний і здатний вибухати. У свого чергу розчини солей гідроксиламонію стійкіші за тверді речовини. Внаслідок гідролізу цих солей їхні розчини мають кислу реакцію.

Завдяки своїй електронодонорній функції гідроксиламін може бути лігандом у комплексних сполуках, наприклад $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_2$.

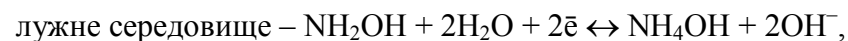
Ступінь окиснення атома Нітрогену в молекулі гідроксиламіну дорівнює -1 , тому він може бути як відновником, так і окисником. Для гідроксиламіну характерні відновні властивості, причому продуктами окиснення найчастіше є N_2 або N_2O , наприклад:



Про високу відновну здатність гідроксиламіну свідчить низьке від'ємне значення стандартного електродного потенціалу відповідної електродної рівноваги:



Гідроксиламін може також виявляти окиснювальні властивості, особливо у кислому середовищі:

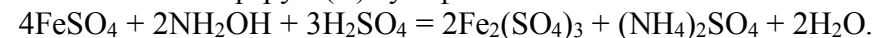


$$E^0 = 0,42 \text{ В};$$

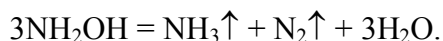


$$E^0 = 1,35 \text{ В}.$$

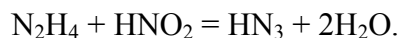
З наведених рівнянь електродних напівреакцій видно, що в разі підвищення кислотності середовища рівновага зміщується вправо, у бік утворення продуктів відновлення гідроксиламіну. Це спричинює зростання електродного потенціалу і, відповідно, посилення його окиснювальної здатності. Наприклад, у розчинах сульфатної кислоти гідроксиламін окиснює ферум (II) сульфат:



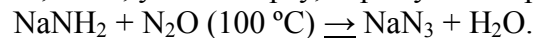
Як і гідразин, гідроксиламін легко диспропорціює (особливо в разі нагрівання) з утворенням азоту та амоніаку:



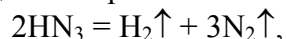
Азидна (азотистоводнева) кислота HN_3 утворюється під час окиснення гідразину нітритною кислотою:



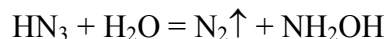
Азидну кислоту та її солі зручно також добувати дією сульфатної кислоти на натрій азид, який, у свою чергу, отримують за реакцією:



За звичайних умов HN_3 – безбарвна летка рідина ($t_{\text{пл}} = -80\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 37\text{ }^\circ\text{C}$) з різким запахом. У безводному стані вона дуже нестійка і легко вибухає з великою силою під час нагрівання або при ударі:

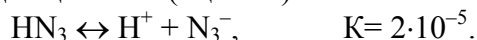


у розбавленому стані HN_3 – досить стійка сполука, оскільки реакція її розкладу:

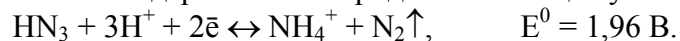


відбувається надзвичайно повільно.

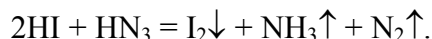
У водному розчині HN_3 – слабка одноосновна кислота, яка за силою наближається до ацетатної (оцтової):



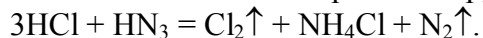
Азидна кислота – сильний окисник, що підтверджується високим додатним значенням стандартного електродного потенціалу:



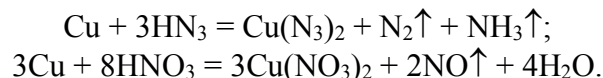
Її взаємодія з йодоводнем супроводжується виділенням вільного йоду:



Суміш азидної і концентрованої хлоридної кислот під час нагрівання здатна розчиняти навіть золото і платину, тобто поводить себе аналогічно царській горілці. Надзвичайна окиснювальна активність цієї суміші зумовлена перебігом реакції окиснення хлоридної кислоти азидною та виділенням внаслідок цього атомарного хлору:



Внаслідок взаємодії HN_3 з металами утворюються відповідні азиди, причому вільний водень не виділяється. За своїми окиснювальними властивостями азидна кислота подібна до нітратної внаслідок наявності в їхніх молекулах чотириковалентного Нітрогену, наприклад:

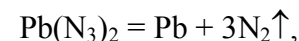


Відновні властивості для HN_3 не характерні, проте відома реакція:



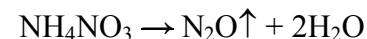
Солі азидної кислоти (азиди) – здебільшого безбарвні речовини, які за розчинністю у воді нагадують галогеніди. Так, азиди лужних металів добре розчиняються у воді, тоді як азиди важких металів, зокрема AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$, – погано.

Азиди лужних і лужноземельних металів стійкі до нагрівання, розкладаються на метал та азот лише за високої температури, тому натрій азид NaN_3 використовують для добування дуже чистого азоту. Навпаки, азиди важких металів розкладаються з вибухом уже в разі помірного нагрівання (наприклад, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ – за температури $327\text{ }^\circ\text{C}$) або при ударі:

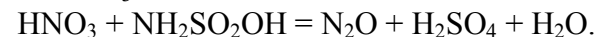


тому плумбум азид $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ використовують у детонаторах (речовинах, вибух яких спричинює миттєвий розклад інших вихових речовин).

Нітроген (I) оксид N_2O добувають термічним розкладом амоній нітрату:



або слабким нагріванням сульфамінової кислоти $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ з нітратною кислотою HNO_3 :



За нормальних умов нітроген (I) оксид N_2O – це безбарвний газ ($t_{\text{пл}} = -91,0\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -88,5\text{ }^\circ\text{C}$) зі слабким приємним запахом. Він має наркотичні властивості, здатний послаблювати больові відчуття. На цьому ґрунтувалось використання його сумішей з повітрям для наркозу під час проведення хірургічних операцій. Часом його називають звеселяючим газом.

Нітроген (I) оксид у дуже малих кількостях завжди міститься в повітрі ($5 \cdot 10^{-5}\%$ (об.)). Він незначною мірою розчиняється у воді (1,3 об'єму N_2O в 1 об'ємі H_2O за температури $0\text{ }^\circ\text{C}$). Під час охолодження його насичених розчинів утворюється кристлогідрат $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який у разі нагрівання розкладається на вихідні речовини (метод добування чистого N_2O). Однак стійких сполук нітроген (I) оксид N_2O з водою не утворює і тому належить до несолетворних оксидів.

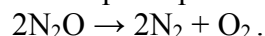
Молекула N_2O лінійна, що вказує на sp-гібридизований стан орбіталей центрального атома азоту, слабополярна ($\mu = 0,05 \cdot 10^{-29}$

Кл·м). За довжинами зв'язків (d_{N-N} 113 пм, d_{N-O} 118 пм) молекулу N_2O можна розглядати як проміжний стан між крайніми структурами.

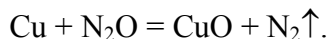
Припускають, що під час утворення зв'язків кожний атом оточує себе стійким октетним угрупованням валентних електронів.

Довжина зв'язку у молекулі нітроген (I) оксиду дорівнює довжині аналогічного за кратністю зв'язку у молекулі азидної кислоти HN_3 , але більша за довжину потрійного зв'язку у молекулі азоту N_2 ($d_{N\equiv N}$ = 110 пм).

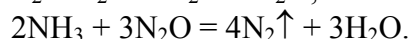
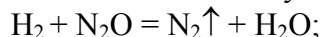
Нітроген (I) оксид – ендотермічна сполука ($\Delta G^0_{298} = 104,1$ кДж/моль). За кімнатної температури він малоактивний, в разі нагрівання його реакційна здатність дуже зростає. За температури понад 500 °C N_2O розкладається на прості речовини:



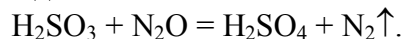
Саме тому нітроген (I) оксид підтримує горіння карбонвмісних матеріалів (тліюча скіпка спалахує в середовищі цього оксиду, який, розкладаючись, дає більше кисню, ніж його міститься у повітрі). Він окиснює метали, фосфор, вуглець, сірку, органічні сполуки та багато інших речовин і відновлюється до вільного азоту. Наприклад, реакція окиснення міді відбувається за схемою:



Суміші N_2O з воднем або аміаком вибухають під час нагрівання:



Нітроген (I) оксид здатний окиснювати речовини також у водному розчині, наприклад:

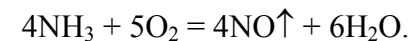


На відміну від інших оксидів Нітрогену нітроген (II) оксид NO може утворюватись під час взаємодії простих речовин:



Ця реакція ендотермічна ($\Delta H^0_{298} = 90,3$ кДж/моль), але супроводжується невеликим зростанням ентропії ($\Delta S^0_{298} = 8,7$ Дж/К), тому лише за високої температури ентропійний фактор починає відчутно впливати на перебіг прямої реакції. Через це NO завжди утворюється в атмосфері під час грозових розрядів. Сполуки Нітрогену, які в невеликих кількостях далі утворюються з нітроген (II) оксиду (HNO_3 , NH_4NO_3), містяться у дощовій воді і з нею потрапляють у ґрунт.

У промисловості великі кількості нітроген (II) оксиду добувають каталітичним окисненням амоніаку:



Далі з нього виробляють нітратну кислоту. У лабораторії NO найчастіше отримують за реакцією між розбавленим розчином нітратної кислоти і мідними стружками:

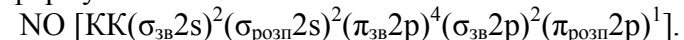


Для добування NO можна також використовувати реакцію:



Нітроген (II) оксид – безбарвний газ без запаху ($t_{кип} = -151,6$ °C). Його молекула малополярна ($\mu = 2 \cdot 10^{-31}$ Кл·м), він погано розчиняється у воді (7 об'ємів NO у 100 об'ємах води при 0 °C), тому для очищення NO від домішок NO_2 його зазвичай пропускають крізь воду. З водою NO не реагує і належить до несолеотворних оксидів.

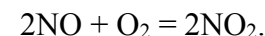
За методом молекулярних орбіталей електронна конфігурація NO відповідає формулі:



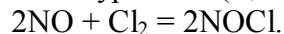
Кратність зв'язку в молекулі NO становить 2,5. Наявністю неспареного електрона на молекулярній $\pi_{розп}2p$ -орбіталі визначаються парамагнітні властивості NO. З цих причин його можна розглядати як радикал, але, незважаючи на наявність неспареного електрона, молекула NO має дуже низьку здатність до димеризації. Лише за низьких температур нітроген (II) оксид частково утворює димер $(NO)_2$ синього кольору (навіть за температури -163 °C на 95 %), і тільки твердий NO димеризований на 100 %. Таку низьку стійкість димеру пояснюють тим, що неспарений електрон у молекулі NO розміщений на розпушувальній орбіталі ($\pi_{розп}2p$), яка нездатна ефективно перекриватися, тому відстань N–N у димері під час утворення за низьких температур досить велика і становить 240 пм, що свідчить про незначне перекривання одноелектронних орбіталей.

Незважаючи на ендотермічність реакції утворення NO з простих речовин та його термодинамічну нестійкість ($\Delta G^0_{298} = 81$ кДж/моль), нітроген (II) оксид не розкладається на елементи навіть під час нагрівання. Його розклад стає помітним тільки за температури понад 500 °C. Відносна стабільність молекули NO зумовлена високою кратністю зв'язку.

Нітроген (II) оксид – ефективний відновник. На повітрі він швидко окиснюється киснем:

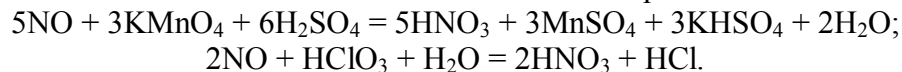


Він легко окиснюється також галогенами. Найпоширенішим є нітрозил хлорид NOCl – отруйний бурий газ ($t_{\text{пл}} = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -6\text{ }^{\circ}\text{C}$):

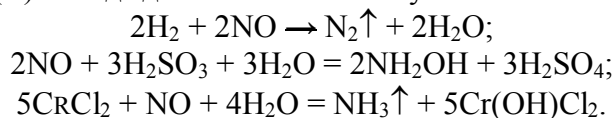


Аналогічно з NO реагує також бром з утворенням нітрозил броміду NOBr. Стійкість галогенідів швидко зменшується в міру збільшення розміру атома галогену, тому нітрозил йодид не виділено.

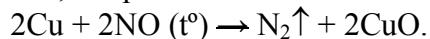
Сильними окисниками NO окиснюється до нітратної кислоти:



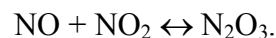
Нітроген (II) оксид здатний також сам бути окисником:



Він може окиснювати багато інших речовин (вуглець, фосфор, сірку тощо), а також метали, наприклад:



Нітроген (III) оксид N_2O_3 утворюється в разі сумісної конденсації в умовах охолодження еквімолярних кількостей оксидів нітрогену (II) та нітрогену (IV):



Рівномірний струмінь суміші вихідних газів у молярному співвідношенні 1 : 1 зручно добувати поступовим додаванням 50 %-го розчину HNO_3 до As_2O_3 (або крохмалю) з наступним пропусканням цієї суміші крізь трубку, яка охолоджується:

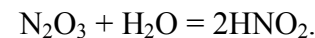


За звичайних умов N_2O_3 нестійкий і рівновага реакції його утворення сильно зміщена вліво. Рідкий N_2O_3 має інтенсивно синій колір, він твердне за температури $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$ з утворенням кристалів світло-синього забарвлення. Тільки у твердому стані він повністю складається з молекул N_2O_3 , у рідкому і газоподібному станах нітроген (III) оксид сильно дисоціює на вихідні оксиди Нітрогену. Так, за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ вміст N_2O_3 у рівноважній суміші становить лише 10 %, за $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 5,8 %, а за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – лише 1,2 %. Нітроген (III) оксид існує у вигляді двох форм: несиметричної стабільної ON–NO₂ та симетричної нестабільної ON–O–NO.

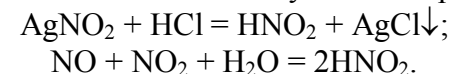
Метод валентних зв'язків розглядає будову стабільної форми молекули N_2O_3 як проміжний стан між двома крайніми структурами. Цим можна пояснити ідентичність зв'язків атома Нітрогену (за

довжиною та енергією) з обома атомами Оксигену: вони сполучені між собою двома σ -зв'язками та трицентровим делокалізованим π -зв'язком. Орбіталі атома Нітрогену перебувають у sp^2 -гібридизованому стані.

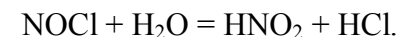
Нітроген (III) оксид N_2O_3 – ангідрид нестійкої одноосновної нітритної (азотистої) кислоти ($K = 4 \cdot 10^{-4}$). Під час його розчинення у воді відбувається реакція:



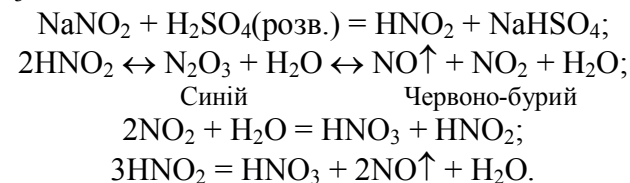
Нітритну кислоту добувають за реакціями обміну або розчиненням однакових об'ємів NO та NO₂ у воді. Наприклад:



Цій кислоті відповідають галогенангідриди – нітрозил-галогеніди NOГ (де Г – F, Cl, Br). Найпоширенішим є нітрозил хлорид, який легко гідролізує у воді з утворенням нітритної та хлоридної кислот:

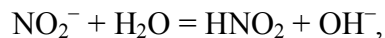


Для нітритної кислоти відомі дві таутомерні структури, які здатні перетворюватись одна на одну. Нітритна кислота існує тільки у розбавлених розчинах. У разі спроби їх концентрування або під час нагрівання кислота послідовно розкладається з утворенням стійких продуктів – HNO_3 та NO:

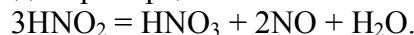


Солі нітритної кислоти (нітрити) стійкіші, ніж сама кислота, зокрема нітрити лужних металів навіть сублімуються без розкладу. Вважають, що нітрити активних металів (наприклад, NaNO_2) походять від першої з наведених таутомерних структур нітритної кислоти, а нітрити малоактивних важких металів (наприклад, AgNO_2) – від другої. Нітрит-іон має площинну зігнуту форму внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атома Нітрогену.

Нітрит-іон має електронодонорні властивості, він може бути лігандом в разі утворення комплексних сполук і використовувати електронну пару атома Нітрогену або Оксигену, наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$. Солі нітритної кислоти піддаються гідролізу:

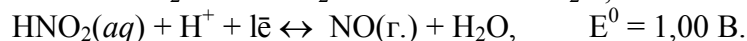
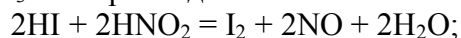


а сама вона може диспропорціювати:

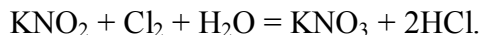


Нітроген в нітратній кислоті та нітратах має проміжний для нього ступінь окиснення +3, тому такі сполуки можуть бути як окисниками, так і відновниками. Більш характерні для них окиснювальні властивості. При цьому HNO_2 , незважаючи на нижчий ступінь окиснення Нітрогену, є сильнішим окисником, ніж нітратна кислота HNO_3 (ступінь окиснення Нітрогену в якій вищий), якщо їх порівнювати за однакових умов. Це зумовлено термічною нестійкістю HNO_2 і менш щільним екрануванням атома Нітрогену атомом Оксигену в іоні NO_2^- порівняно з іоном NO_3^- .

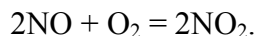
Атом Нітрогену в іоні NO_2^- більш доступний для дії інших реагентів, ніж в іоні NO_3^- . Наприклад:



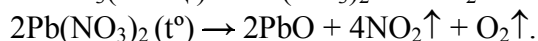
Сильні окисники окиснюють нітритну кислоту та її солі до відповідних сполук нітратної кислоти:



Нітроген (IV) оксид NO_2 у промисловості одержують окисненням NO киснем повітря:



Основними лабораторними методами його добування є окиснення малоактивних металів концентрованою HNO_3 або термічним розкладом їхніх нітратів, наприклад:



За температури понад 21 °C NO_2 – це червоно-бурий отруйний газ ($t_{\text{пл}} = -11,2$ °C, $t_{\text{кип}} = 21$ °C), молекула якого парамагнітна, має зігнуту форму. Довжина зв'язків $d_{\text{N-O}}$ становить 120 пм, що є проміжною величиною між довжинами одинарного (143 пм) і подвійного (118 пм) зв'язків. Це дає змогу розглядати молекулу NO_2 як проміжний стан між крайніми умовними структурами.

Враховуючи sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей атома Нітрогену, утворення зв'язків у молекулі NO_2 можна подати схемою,

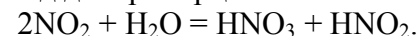
яка відбиває наявність двох σ -зв'язків і нелокалізованого трицентрового π -зв'язку.

На незв'язуючій sp^2 -гібридизованій орбіталі міститься один електрон, тому кратність зв'язку становить 1,5. Наявність цього неспареного електрона зумовлює червоно-бурий колір оксиду NO_2 , його парамагнетизм і здатність до димеризації. Молекули NO_2 навіть у парі частково димеризовані.

Визначенням молекулярної маси нітроген (IV) оксиду за температури 150 °C доведено, що за цих умов у газі є тільки молекули NO_2 . У разі зниження температури молекули починають димеризуватися з утворенням молекул N_2O_4 .

Визначенням молекулярної маси нітроген (IV) оксиду за температури 150 °C доведено, що за цих умов у газі є тільки молекули NO_2 . У разі зниження температури молекули починають димеризуватися з утворенням молекул N_2O_4 .

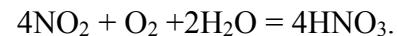
Згідно з принципом Ле Шательє в разі зниження температури рівновага зміщується у бік утворення димеру, тому рідкий нітроген (IV) оксид складається переважно з N_2O_4 , а твердий є чистим димером N_2O_4 . Утворення N_2O_4 відбувається внаслідок взаємного перекривання одноелектронних орбіталей двох молекул $\bullet\text{NO}_2$. Ця реакція супроводжується знебарвленням червоно-бурого NO_2 . Під час взаємодії з водою нітроген (IV) оксид диспропорціює:



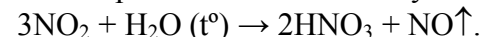
Аналогічно він взаємодіє лугами:



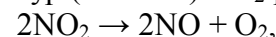
Якщо NO_2 розчиняється у воді за наявності кисню, то утворюється тільки нітратна кислота:



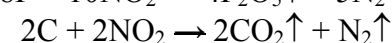
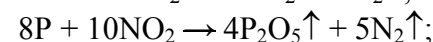
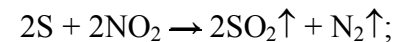
У разі розчинення NO_2 у гарячій воді також утворюється лише нітратна кислота, оскільки нітритна кислота за цих умов розкладається:



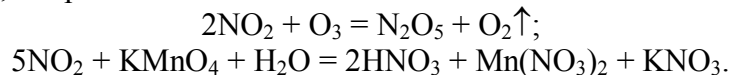
За підвищених температур (>500 °C) NO_2 розкладається:



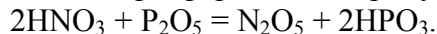
тому за таких умов NO_2 є дуже сильним окисником. У ньому горять сірка, фосфор, вуглець:



Нітроген (IV) оксид NO_2 за певних умов може також бути відновником, наприклад:

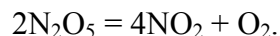


Нітроген (V) оксид N_2O_5 утворюється в разі зневоднення нітратної кислоти за допомогою фосфорного ангідриду:

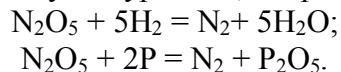


У твердому стані N_2O_5 є іонною сполукою (нітроній нітрат $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$) і має структуру, утворену іонами NO_2^+ і NO_3^- . Кристали N_2O_5 легко сублімуються ($t_{\text{субл}} = 32^\circ\text{C}$), причому випаровуються молекули. Отже, під час сублімації N_2O_5 іони NO_2^+ і NO_3^- знову сполучаються в молекули N_2O_5 . Нітроген (V) оксид містить два делокалізовані трицентрові зв'язки.

Молекула N_2O_5 дуже нестійка і вже за кімнатної температури починає розкладатися, а під час нагрівання – вибухає:



Тому N_2O_5 є енергійним окисником, причому більшість реакцій за його участю відбуваються дуже бурхливо, наприклад:



Під час розчинення у воді N_2O_5 утворює нітратну кислоту, тобто є її ангідридом:

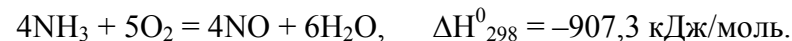


Основні оксиди Нітрогену та відповідні їм кислоти подано нижче:

N_2O	несолетворний
NO	несолетворний
$\text{N}_2\text{O}_3 \leftrightarrow (\text{NO} + \text{NO}_2)$	HNO_2
NO_2	HNO_2 або HNO_3
N_2O_5	HNO_3

Нітратна кислота HNO_3 належить до найважливіших мінеральних кислот. Її щорічне світове виробництво досягає 50 млн. тонн. У промисловості нітратну кислоту добувають, використовуючи як вихідну сировину амоніак. В основі цього процесу лежать наведені нижче реакції.

1. Контактне окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду:



Цей процес проводять за підвищеної температури (800°C) та наявності каталізатора, який селективно прискорює реакції. Швидкість окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду підвищують платина та її сплави з металами-платиноїдами, оксиди феруму, мангану, кобальту тощо. Нині платина та її сплави є найкращими за своєю активністю каталізаторами цієї реакції, тому промислові підприємства використовують саме їх. При цьому ступінь перетворення амоніаку до нітроген (II) оксиду становить 97–98 %.

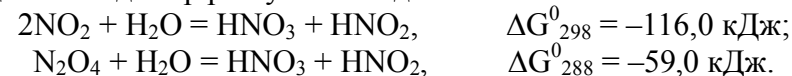
2. Окиснення нітроген (II) оксиду до нітроген (IV) оксиду:



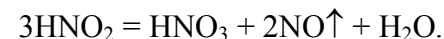
За температур нижчих від 150°C рівновага цієї реакції практично повністю зміщена в бік утворення NO_2 . Вищі температури спричиняють зміщення рівноваги вліво, а за температури понад 800°C окиснення NO до NO_2 практично не відбувається.

Перебіг реакції супроводжується зменшенням об'єму газів та виділенням значної кількості теплоти. Тому зниження температури і підвищення тиску в системі збільшує вихід продукту, який зазвичай досягає 92 %.

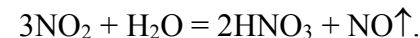
3. Абсорбція (вбирання) NO_2 водою. Цей процес є кінцевою стадією виробництва розбавленого розчину нітратної кислоти. Нітроген (IV) оксид та його димер реагують з водою:



Нітритна кислота, яка також утворюється, за умов процесу нестійка і розкладається:



Отже, сумарне рівняння абсорбції NO_2 водою відповідає рівнянню:



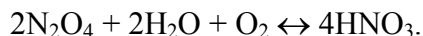
Нітроген (II) оксид NO повторно спрямовують на другу стадію процесу виробництва нітратної кислоти.

У промислових системах, які працюють за атмосферного тиску та звичайної температури, абсорбцією NO_2 можна отримати тільки розбавлений розчин нітратної кислоти з концентрацією 47–50 %. За рахунок підвищення тиску до 1 МПа концентрацію нітратної кислоти можна збільшити до 60–62 %.

Для окремих виробництв необхідна концентрована нітратна кислота із вмістом HNO_3 понад 96 %. Таку кислоту добувають концентруванням розбавленого її розчину або прямим синтезом.

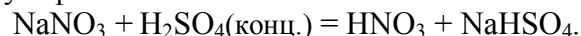
Нітратна кислота утворює азеотроп з водою – суміш, яка має сталу температуру кипіння 121,9 °C, містить 68,4 % HNO_3 і 31,6 % води. Ця обставина виключає можливість отримання концентрованої HNO_3 шляхом звичайної перегонки її розбавлених розчинів, тому в промисловості застосовують перегонку розбавленого розчину нітратної кислоти за наявності концентрованої сульфатної кислоти (92–94 % H_2SO_4) як водовідбирного засобу, оскільки концентрована H_2SO_4 зв'язує воду в стійкі гідрати.

Концентровану нітратну кислоту отримують прямим синтезом за рівнянням:

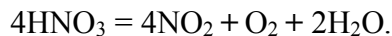


Цей процес здійснюють у спеціальних автоклавах за температури 75 °C і тиску 5 МПа. Для зміщення рівноваги в бік утворення нітратної кислоти, а також для збільшення швидкості реакції використовують 25 %-й надлишок рідкого N_2O_4 порівняно із стехіометричною кількістю. Зайву кількість цієї вихідної речовини відокремлюють від утвореної 98–99 %-ної нітратної кислоти і повертають у виробництво.

У лабораторії HNO_3 одержують нагріванням натрій нітрату з концентрованою сульфатною кислотою:

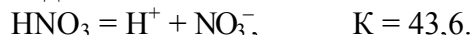


За звичайних умов безводна нітратна кислота – безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = 41,6$ °C, $t_{\text{кип}} = 82,6$ °C, густина 1,5 г/см³), яка під час охолодження нижче температури плавлення перетворюється на прозору кристалічну масу. Концентрована HNO_3 зазвичай має буре забарвлення внаслідок поступового її розкладання з утворенням нітроген (IV) оксиду, який добре в ній розчиняється:



Цей процес прискорюється в разі опромінення сонячним світлом та під час нагрівання, тому нітратну кислоту можна переганяти без розкладання тільки під зниженим тиском.

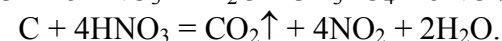
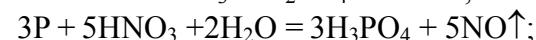
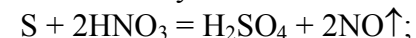
Нітратна кислота необмежено розчиняється у воді. У водному розчині вона є сильною одноосновною кислотою:



Їй властиві риси, характерні для сильних кислот. Величина уявного ступеня дисоціації $\alpha_{\text{уявн}}$ 0,1 н розчину HNO_3 за температури 25 °C становить 0,93.

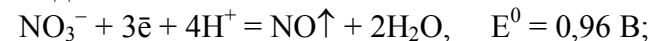
Молекула нітратної кислоти має площинну будову з валентними кутами, які наближаються до 120°, що свідчить про sp^2 -гібридизований стан валентних орбіталей атома Нітрогену.

Нітратна кислота – сильний окисник, вона здатна окиснювати більшість металів і неметалів. Останні, як правило, набувають у продуктах окиснення своїх вищих ступенів окиснення, наприклад:



Стійкими в нітратній кислоті є тільки золото, платина, осмій, іридій, ніобій, тантал, вольфрам. Концентрована HNO_3 на холоді пасивує деякі відносно активні метали, зокрема алюміній, залізо, кобальт, нікель, хром та їхні сплави внаслідок утворення на поверхні міцних оксидних плівок цих металів.

Окисно-відновні реакції за участю нітратної кислоти відбуваються за досить складними механізмами і супроводжуються паралельними процесами. Водень при цьому не виділяється. Це пояснюється тим, що іон NO_3^- є сильнішим окисником порівняно з іоном H^+ , наприклад:



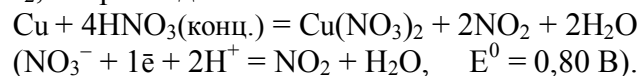
Водень не виділяється також у дуже розбавленому розчині нітратної кислоти, оскільки та його кількість, що може утворитися, витрачається на відновлення надлишку HNO_3 до похідних з нижчими ступенями окиснення азоту.

Природа продуктів відновлення нітратної кислоти, їх відносний вихід (вміст у суміші) залежать від активності відновника, концентрації HNO_3 та температури.

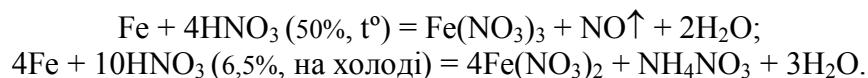
При цьому чим менша концентрація кислоти, тим вищий вміст у суміші продуктів більш глибокого відновлення. Причиною цього є те, що у розбавлених розчинах нітратної кислоти концентрація іонів NO_3^- менша, і кожен атом нітрогену (N^{+5}) притягує більше електронів від відновника, а тому відновлюється глибше. В концентрованих розчинах, навпаки, багато атомів Нітрогену (N^{+5}), і тому кожна молекула HNO_3 може прийняти менше електронів від відновника.

Запис рівнянь окисно-відновних реакцій за участю нітратної кислоти здебільшого умовний, оскільки вказують лише один продукт відновлення, вихід якого за даних умов є максимальним.

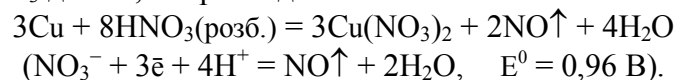
У концентрованих розчинах HNO_3 головним продуктом її відновлення є NO_2 , наприклад:



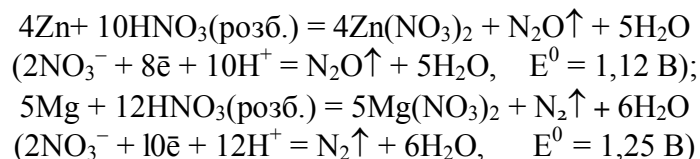
Чим більш розбавлена нітратна кислота, тим глибше вона відновлюється:



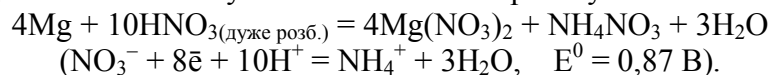
Глибина відновлення розбавленого розчину HNO_3 зростає в міру підвищення активності металу. Малоактивні метали (їм відповідають додатні стандартні електродні потенціали) найчастіше відновлюють розбавлену HNO_3 до NO , наприклад:



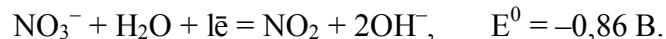
Активні метали (їм відповідають від'ємні стандартні електродні потенціали) відновлюють розбавлену HNO_3 переважно до: N_2O та N_2 , наприклад:



Дуже розбавлена HNO_3 найчастіше відновлюється активними металами до найнижчого ступеня окиснення Нітрогену:

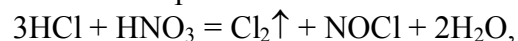


У нейтральному середовищі іон NO_3 практично не виявляє окиснювальних властивостей:



Такий вплив середовища характерний для оксигеновмісних окиснювальних аніонів.

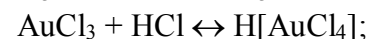
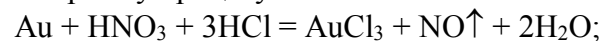
Надзвичайно високу окиснювальну здатність має суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот (царська горілка), що пояснюють дією атомарного хлору, який утворюється як під час окиснення хлоридної кислоти нітратною:



так і в разі розкладу продукту реакції – нітрозил хлориду:



Завдяки цьому вона легко розчиняє платину, золото та інші неактивні метали, перетворюючи їх на комплексні хлориди, що у свою чергу також сприяє перебігу процесу окиснення металів:



Зазначені метали розчиняються в концентрованій нітратній кислоті також і за наявності інших комплексоутворювачів, але цей процес відбувається надзвичайно повільно.

Нітрати зазвичай добувають взаємодією нітратної кислоти з металами, оксидами, гідроксидами або карбонатами. Вони добре розчиняються у воді.

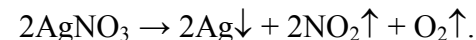
Під час нагрівання солі нітратної кислоти розкладаються з виділенням кисню. Нітрати найактивніших металів, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені до магнію, під час термолізу утворюють нітрити та кисень, наприклад:



Нітрати більшості інших металів, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені між Mg і Cu , розкладаються на оксид металу, NO_2 та O_2 , наприклад:



Солі неактивних металів, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені після Cu , розкладаються з утворенням вільного металу, NO_2 та O_2 , наприклад:

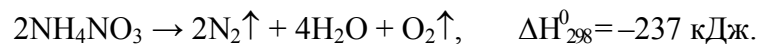


Перебіг процесів розкладу нітратів можна пояснити різною термічною стійкістю відповідних нітритів та оксидів за температур розкладу. Якщо за певних температурних умов нітрити найактивніших металів ще стійкі, то нітрити інших металів – нестійкі, але ще стійкі їхні оксиди; у ряду ж неактивних металів нестійкими є як їх нітрити, так і оксиди.

Особливість термолізу амоній нітрату за невисоких температур зумовлена відновною дією іона амонію, в якому атом Нітрогену має ступінь окиснення -3 :



За досить високої температури або в разі детонації амоній нітрат вибухає (за таких умов оксид N_2O нестійкий) з виділенням великої кількості теплоти:

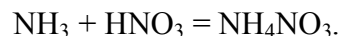


У зв'язку з легкістю виділення кисню солі нітратної кислоти за високих температур є дуже сильними окисниками. Наприклад, у лужних розплавах вони легко окиснюють сполуки хрому (III) до хрому (VI), мангану (II) або мангану (IV) до мангану (VI) тощо.

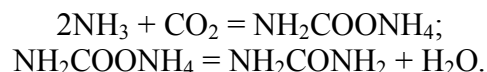
Вільний азот завдяки низькій хімічній активності застосовують для створення інертних середовищ у виробництві електроламп, у процесі зварювання металів, у металургії тощо. Скраплений азот використовують як холодоагент, але найбільш великотоннажним споживачем азоту є виробництво амоніаку.

Амоніак належить до найважливіших продуктів хімічної промисловості. Значну його кількість спрямовують на виробництво нітратної кислоти. Аміачна вода, яка містить 18–20 % NH_3 , – це ефективне рідке добриво. Амоніак використовують для добування кальцинованої соди (спосіб Сольве), синильної кислоти та її солей, як холодоагент у холодильних агрегатах та важливий неводний розчинник. У лабораторній практиці використовують основні властивості водних розчинів амоніаку. Їх широко застосовують також у медицині та побуті. В разі обробки нагрітої металевої поверхні амоніаком на ній утворюються нітридні плівки, які підвищують твердість та корозійну стійкість поверхневого шару (азотування поверхонь).

Широко застосовують у промисловості солі амонію. Так, поширеним азотним добривом є амоній нітрат (аміачна селітра), який добувають за реакцією:



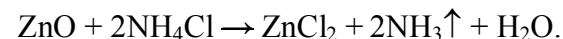
Ця сіль має найбільший вміст Нітрогену порівняно з іншими нітратами і солями амонію. У великих кількостях, як ефективне добриво, застосовують амоній сульфат $(NH_4)_2SO_4$, солі нітратної кислоти (KNO_3 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$), розчинні азотно-фосфорні добрива – амофоси $(NH_4H_2PO_4$ та $(NH_4)_2HPO_4$). Як цінне безбаластне азотне добриво використовують карбамід (сечовину), яка містить до 46 % азоту:



Багатоцільове застосування має амоній хлорид (нашатири) NH_4Cl . Його використовують під час фарбування, паяння, виготовлення сухих гальванічних елементів, разом з амоній хлоратом NH_4ClO_4 – для виготовлення твердого реактивного палива. Під час паяння металів амоній хлорид сприяє очищенню їхньої поверхні від оксидних плівок внаслідок їх відновлення (для відносно малоактивних металів), наприклад:

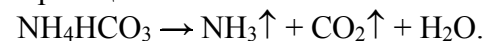


або утворення летких хлоридів металів за рахунок перебігу реакцій обміну, наприклад:



Суміш, що складається з амоній нітрату NH_4NO_3 (72 %), порошку алюмінію (25 %) та вугілля (3 %) (амонал), вибухає в разі детонації, тому її широко використовують при виконанні вибухових робіт.

Амоній гідрогенкарбонат NH_4HCO_3 широко застосовують у виробництві барвників. Його також використовують у хлібопекарському виробництві, оскільки він легко піддається термічному розкладу за реакцією:



Застосування гідразину ґрунтується на його високій відновній здатності. Гідразин та його похідні входять як горючі компоненти до складу реактивного палива, застосовуються для хімічного відновлення катіонів металів у процесах хімічної металізації та їх аналітичного визначення, вилучення з води розчиненого кисню з метою зниження її корозійної активності стосовно металів (наприклад, з води парових котлів).

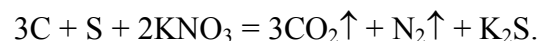
Поширення у практиці деяких азидів металів зумовлене їх здатністю сильно вибухати під час нагрівання або при ударі. На цьому ґрунтується використання плюмбум азиду $Pb(N_3)_2$ як детонатора.

Нітроген (I) оксид має наркотичні властивості, тому його застосовують у медицині як компонент анестезуючих засобів. Оксиди нітрогену (II) та нітрогену (IV) – важливі проміжні продукти при добуванні нітратної кислоти з амоніаку. Нітроген (IV) оксид також застосовують як окисник у рідкому ракетному паливі.

Однією з найважливіших сполук Нітрогену є нітратна кислота. У великих кількостях її використовують у виробництві азотних та комплексних добрив (NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$, KNO_3

тощо), сульфатної та фосфатної кислот, барвників. Вона є компонентом "нітрувальної суміші" ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), її застосовують у процесі кислотного травлення і розчинення металів у металургії та машинобудуванні.

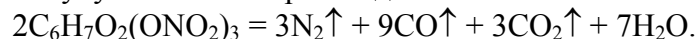
Нітратна кислота та її солі – поширені реагенти у виробництві вибухових речовин. Так, чорний (димний) порох є сумішшю 68 % KNO_3 , 15 % S і 17 % C. Реакцію його горіння можна записати рівнянням:



Більшість вибухових речовин виготовляють нітруванням деяких органічних речовин нітратною кислотою. Так, на основі целюлози добувають піроксилін за реакцією:



Під час вибуху він миттєво розкладається за схемою:



Внаслідок цього розкладу з незначної кількості твердого піроксиліну утворюється дуже великий об'єм газоподібних речовин і виділяється багато теплоти, що й зумовлює вибуховий ефект.

Контрольні питання і задачі

1. На атоми якого інертного газу і на іони якого галогену та лужного металу схожий за електронною будовою негативно заряджений іон азоту?
2. Напишіть формули всіх сполук Нітрогену з Гідрогеном, в яких легкий ізоотп водню ^1H повністю або частково заміщений його важким ізоотпом ^2H . Обчисліть їх молекулярні маси.
3. Спираючись на електронну теорію валентності, виведіть формули сполук азоту з літієм, магнієм, алюмінієм, кальцієм.
4. Проведіть перетворення: $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$
5. Закінчіть рівняння реакції $\text{NO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \dots$
6. Визначіть масу 60% розчину нітратної кислоти, яку можна отримати з 1 т амоніаку при 92%-му виході від теоретично можливого?
7. Яку сіль та в якій кількості можна отримати при пропусканні 2,24 л амоніаку (н. у.) через розчин, що містить 11,5 г $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$? Комбіновані добрива такого типу широко використовуються для підживлення ґрунту.
8. Суміш амоніаку та кисню об'ємом 28 л прореагувала в присутності каталізатора Pt. Після реакції залишилось 6 л кисню. Визначити склад

вихідної суміші в об'ємних %. Вимірювання проводили при однакових умовах.

9. За добу через колону синтезу з воднем пропущено азот масою 130 т. При цьому добуто аміак масою 118,5 т. Визначіть масову частку виходу аміаку (в %) за відношенням до теоретичного.

10. Визначіть масу карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, що утворюється при взаємодії амоніаку масою 680 кг з карбон (IV) оксидом масою 95 кг, якщо масова частка виходу продукту становить 93 % за відношенням до теоретично можливого.

11. Скільки молекул міститься у суміші із 17 л азоту та 30 л кисню за нормальних умов.

12. Скільки всього молекул міститься в суміші із 32,5 л аміаку та 12,5 л вуглекислого газу за нормальних умов.

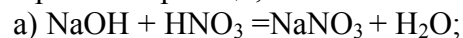
13. Сталевий балон наповнений азотом під тиском 12 МПа при температурі 17 °С. Гранично допустимий тиск, який витримує балон, рівний 20 МПа. Яка максимальна температура, до якої можна нагрівати балон?

14. Визначіть вихідні концентрації нітроген (II) оксиду та кисню у реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, якщо рівноважні концентрації $[\text{NO}_2] = 0,08$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,2$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,4$ моль/л.

15. Знайдіть константу рівноваги реакції $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, якщо початкова концентрація N_2O_4 складала 0,08 моль/л, а до моменту досягнення рівноваги продисоціювало 50% N_2O_4 .

16. Як зміниться швидкість реакції $2\text{NO} (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{NO}_2 (\text{г.})$, якщо збільшити концентрації NO вдвічі, концентрацію O_2 втричі, та одночасно підвищити тиск вдвічі?

17. Обґрунтуйте, які з наведених реакцій є окисно-відновними. Урівняйте реакції, вкажіть окисники, відновники:



ФОСФОР

Фосфор є другим типовим р-елементом V групи і належить до неметалів. За числом валентних електронів на останньому енергетичному рівні ($3s^2 3p^3$) атом Фосфору є аналогом Нітрогену, але відрізняється від останнього наявністю вільного 3d-підрівня. За величиною електронегативності він поступається таким типовим неметалам, як Флор, Оксиген, Нітроген, Хлор і Сульфур. Збільшенням

головного квантового числа та атомного радіуса в групі при переході від Нітрогену до Фосфору зумовлена низка особливостей хімії Фосфору.

Сума перших п'яти потенціалів іонізації різко зменшується від Нітрогену (266,8 еВ) до Фосфору (176,7 еВ), що зумовлює стабілізацію позитивних ступенів окиснення, включаючи найвищий характеристичний ступінь окиснення +5. Саме тому всі похідні, що містять фосфор у ступені окиснення меншому, ніж +5, виявляють себе як відновники. Водночас сполуки фосфору (+5) у розчинах окисниками не виступають. Цим пояснюють більшу стійкість оксигенових сполук Фосфору порівняно зі сполуками Нітрогену. Навпаки, сполуки фосфору з Гідрогеном менш стійкі, ніж сполуки Нітрогену.

Валентні можливості Фосфору значно більші, ніж Нітрогену, завдяки наявності вакантних 3d-орбіталей. Під час збудження атома Фосфору і переходу електрона на одну з вільних 3d-орбіталей в атома Фосфору з'являються п'ять неспарених електронів, які тільки за обмінним механізмом забезпечують його ковалентність, що дорівнює п'яти. Крім того, вільні 3d-орбіталі можуть брати участь в утворенні ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. У цьому разі фосфор акцептує на ці орбіталі електронні пари партнерів – донорів електронів. Відповідно до більших валентних можливостей в атома фосфору з'являються нові типи гібридизації, наприклад sp^3d (координаційне число 5), sp^3d^2 (координаційне число 6), які не можуть реалізуватися в атома Нітрогену в принципі.

У хімії Фосфору яскраво виявляється здатність до утворення ним полімерних структур. На противагу простій молекулі N_2 в хімії гомоатомних сполук Фосфору (різні модифікації простої речовини) помітна тенденція до утворення твердих полімерів. Це зумовлено тим, що атом Фосфору зазвичай утворює одинарні σ -зв'язки, які значно міцніші, ніж одинарні σ -зв'язки атома Нітрогену ($E_{N-N} = 160,5$ кДж/моль, $E_{P-P} = 215$ кДж/моль, $E_{As-As} = 134$ кДж/моль, $E_{Sb-Sb} = 126$ кДж/моль, $E_{Bi-Bi} = 105$ кДж/моль). Внаслідок цього Фосфор використовує свої валентні можливості для утворення полімерів з одинарними зв'язками на відміну від Нітрогену, який утворює мономерні з кратними зв'язками.

Фосфор належить до числа біологічних макроелементів. Це елемент «життя і мислення». Він серед числа 11 хімічних елементів (O, C, H, Ca, K, P, N, S, Si, Na, Mg), які акумулюють організми, та серед

17 хімічних елементів (крім записаних ще B, I, Mn, V, Fe, Cu), без яких неможливим було б виникнення життя на Землі і подальше його існування. Біофільність фосфору 0,75 (найбільша у карбону 7800). Фосфор належить до абсолютних органогенів. Фосфор належить до групи елементів енергійного нагромадження, КБП якого 100.

Кларк фосфору $9,3 \cdot 10^{-2}$ ат.%. В основних породах фосфору $1,4 \cdot 10^{-2}$ ат.%, кислих $7,0 \cdot 10^{-2}$ ат.%, ультраосновних $1,7 \cdot 10^{-2}$ ат.%. Відомо 185 фосфоровмісних мінералів, найбільш розповсюдженим є фосфорит кальцію. В природних водах вміст фосфору складає 10^{-4} - 10^{-5} г/л (коефіцієнт водної міграції 0,n - 0,0n). В морській воді вміст фосфору 10^{-5} г/л. Інтенсивно фосфор мігрує в сильно кислих водах зони окиснення сульфідних руд, де він осаджує метали. На лужному бар'єрі осаджуються отеніт $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ і поліморфіт $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$. Фосфор дефіцитний у більшості ландшафтах від тундри до вологих тропіків.

Уже розвідані на суходолі доступні для розробки світові запаси P_4O_{10} складають 60 млрд.т. Але багаті фосфатами родовища нечисленні. Їх інтенсивна розробка і поступове виснаження ставлять питання про пошук нових джерел фосфору, зокрема морських родовищ, і створення дешевих способів переробки фосфорних руд в добрива.

У кругообігу фосфору по причині відсутності природних газуватих сполук не приймає участь атмосфера. Основним природним джерелом надходження фосфатів у ґрунт є повільна ерозія, хімічний розклад мінеральних фосфатів під дією води, вуглекислого газу, кислот і мікроорганізмів ґрунту. Розчинні фосфати стають доступними для засвоєння. Найбільш важливий цикл кругообігу включає рослини і тварини суходолу, які повертають фосфор ґрунту після своєї загибелі, а також з продуктами життєдіяльності. Відмерлі організми або їх сезонно відмерлі частини, наприклад, листя, мінералізуються мікроорганізмами і повертаються у ґрунт. Мінеральні фосфати ґрунту підлягають процесу ретроградації – перетворенню в практично нерозчинні фосфати і гідро фосфати. Із цих сполук фосфор спроможні засвоїти нечисленні рослини. Процес ретроградації таким чином омертвляє фосфор ґрунту, є тупиковим каналом його кругообігу. Потреба тварин у фосфорі вища, ніж у рослин, так як фосфати є складовою речовини кісток, мозку і клітин нервової системи.

Річний стік фосфатів в океани оцінюється в $3-4 \cdot 10^6$ т P_4O_{10} . У водоймах фосфор засвоюється фітопланктоном і по харчовим ланцюжкам, включаючи риб і птахів, у невеликій частині повертається

у кругообіг у вигляді гуано птахів. Інша, більша частина фосфатів осаджується у морських водоймах у вигляді конкрецій – кулеподібних мінеральних утворень, за складом близьких до апатитів. Цей потік тільки на 7-10 % менший стоку фосфатів в океани.

Вміст загального фосфору у ґрунті в орному шарі коливається від 1,3 (в дерново-підзолистих) до 5,4 т/га (в чорноземах). Основна маса фосфору міститься у ґрунті у формі мінеральних і органічних сполук, недоступних для рослин. У дерново-підзолистих ґрунтах мінеральних сполук фосфору більше, ніж органічних, у чорноземах і торфових – навпаки. Органічні сполуки фосфору представлені переважно нуклепротеїдами, фітином, фосфоліпідами, фосфопротеїдами. У гумусі фосфор знаходиться у складі гумінових і фульвокислот. Фосфор органічних сполук доступний рослинам після гідролітичного розкладання їх ферментами з групи фосфатаз. Мінеральні фосфати знаходяться у ґрунті у вигляді солей кальцію, заліза, амонію, тобто склад їх значною мірою визначається складом катіонів у ґрунтовому вбирному комплексі. Наприклад, фосфорити кальцію переважають у нейтральних і лужних ґрунтах, а фосфорити алюмінію і заліза – в кислих ґрунтах.

Основна роль у живленні рослин фосфором належить його мінеральним сполукам, які представлені у ґрунті апатитами, фосфоритами, вторинними мінералами їх розкладання і солями фосфорних кислот. Мінеральні сполуки фосфору ґрунту перебувають у постійній взаємодії і динамічній рівновазі. Їх можна поділити на три групи: сполуки фосфору, що перебувають у ґрунтовому розчині; сполуки, адсорбовані ґрунтовими колоїдами або осаджені; важкорозчинні фосфати первинних і вторинних мінералів мінерального кістяку ґрунту. Фактор інтенсивності – це основний кількісний показник для фракції фосфатів, який характеризує їх рухомість у ґрунті. Кількісно він виражається величиною концентрації фосфат-іонів у розчинних водних і сольових витяжках (ступінь рухомості фосфатів у ґрунті); енергією, необхідною для переходу фосфатів із ґрунту в розчин (фосфатний потенціал); коефіцієнтом використання фосфору рослинами. У результаті адсорбції аніонів фосфорної кислоти частина фосфатів вбирається колоїдами ґрунту. Ця фракція характеризує загальний запас рухомих фосфатів (фосфатна ємність) та представлена мінеральними і органічними формами, які є резервом тривалого живлення рослин фосфором.

Вміст фосфору у рослинах 0,5 -1,0 % сухої речовини, в тому числі на мінеральні сполуки припадає 10-15%, на органічні 85-90%. Мінеральні сполуки фосфору в рослинах представлені фосфатами кальцію, магнію, калію, амонію. Нагромадження їх в стеблах рослин є ознакою високої забезпеченості рослин фосфором. Органічні сполуки фосфору є ефірами фосфорної кислоти. До них належать фосфатиди, фосфопротеїди, фітин, сахарофосфати, нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди, макроергічні і інші сполуки. Найбільше фосфору міститься в репродуктивних органах і молодих частинах рослин, де інтенсивно здійснюється процес синтезу органічних речовин. Фосфор сприяє швидкому утворенню кореневої системи рослин. При цьому рослини краще засвоюють поживні речовини з ґрунту, швидше формують наземну масу. Основну частину фосфору рослини використовують у перші фази розвитку, створюючи відповідні його запаси. Потім фосфор легко переміщується із старих тканих у молоді, тобто відбувається його реутилізація. Фосфор поліпшує водний режим і пом'якшує дію на рослини посухи завдяки нагромадженню у вузлах кущення більшої кількості сахарів, поліпшує зимівлю озимих культур та багаторічних трав, підвищує стійкість рослин проти хвороб, зрівноважує дію азотних добрив. Оптимальне фосфорне живлення рослин стимулює всі процеси, що пов'язані з дозріванням плодів, заплідненням квіток, зав'язуванням і формуванням плодів. Надлишок фосфору призводить до передчасного розвитку, відмирання листкового апарату і раннього дозрівання плодів, внаслідок чого рослини не встигають сформувати достатній урожай. Нестача фосфору виявляється в затримці росту і розвитку рослин – утворюються дрібні листки, запізнюється цвітіння і дозрівання плодів. Нижні листки набувають тьмяно сірого, пурпурового або фіолетового кольору. З часом вони скручуються і відмирають. Основним джерелом живлення рослин фосфором є аніони ортофосфорної кислоти, проте рослини можуть частково засвоювати полі- і метафосфати та деякі органічні сполуки фосфору. Найкраще вони засвоюють аніони дигідрофосфату. Для рослин фосфатіон малодоступний, його використовують тільки бобові культури і гречка. Фосфор, що надійшов у корені рослин у результаті проходження гліколізу і перетворення у циклі Кребса, переноситься на АДФ з утворенням АТФ. Це основний процес акумуляції енергії в клітині. Потім макроенергетичні фосфатні залишки використовують АТФ для заміщення атомів водню в молекулах неорганічних і органічних сполук – процес фосфорилування. За цією схемою

відбувається утворення необхідних для живого організму фосфоровмісних сполук. Надходження фосфору в рослини залежить від їх біологічних особливостей, фаз росту і розвитку, рівня фосфорного живлення. Найбільше фосфор потрібний рослинам у перші фази розвитку. Нестача його у цей період не може бути компенсована достатнім надходженням у наступні фази. Більшість культур (цукровий буряк, картопля, капуста) використовують фосфор рівномірно протягом усієї вегетації. Льон найбільше засвоює фосфору в період цвітіння, зернові колосові – у фазу виходу у трубку і колосіння. Для всіх культур характерне інтенсивне переміщення фосфору з вегетативних до генеративних органів, особливо у період їх дозрівання.

В організмі людини міститься 1,5 кг фосфору. Із цієї маси 1,4 кг припадає на кістки, які складаються із гідроксилапатиту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Зубна емаль складається із фторапатиту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$. У крові фосфору 0,12%, м'язах 0,22 %, тканинах мозку 0,38 %, зубній емалі 17 %. Нестача цього елемента викликає різні захворювання (рахіт у дітей, крихкість кісток у дорослих). Добова потреба дорослої людини у фосфорі складає 0,8-1,0 г. Вона повністю задовольняється за рахунок фосфоліпідів і фітину – багатого фосфором складного ефіру зернових. Низька швидкість відновлення фосфору в організмі свідчить про кінетичну інертність біосполук фосфору. Сполуки фосфору часто надзвичайно лабільні. Так, АТФ має середній час життя від 1 сек. до 1-2 хв. в різних тканинах. Так як АТФ - головний молекулярний енергоносіє, швидкість відновлення фосфору багатьох невеликих біомолекул можна порівняти з тривалістю життя АТФ. Вуглеводневий обмін у клітинах мозку не можливий без фосфорорганічних сполук, а фосфорилаза відповідає за синтез і розклад поліцукрів у тканинах мозку. Процес перетворення хімічної енергії у розумову відбувається завдяки окисненню вуглеводів з участю дифосфопіридиннуклеотидів і неорганічних фосфатів. Скорочення м'язів підтримується за рахунок енергії, яка вивільняється під час розпаду АТФ і АДФ (8-11 ккал). При цьому хімічна енергія перетворюється у механічну енергію скорочення м'язів.

Баланс фосфору в організмі людини й тварин необхідно регулювати харчуванням, вводячи в раціон багаті на цей елемент продукти сири (0,5 %), курячі яйця (0,17 %), рибу, ікру, какао, шоколад, горіхи, сою, овес, гречку, бобові. У харчовому раціоні слід додержуватися співвідношення $\text{P}:\text{Ca}=1:1,3$, яке в природі спостерігається лише у материнському молоці.

Фосфор добувають високотемпературним відновленням коксом природного кальцій фосфату за наявності піску в електропечах без доступу повітря:



Ця реакція ендотермічна, супроводжується зростанням ентропії, тому для її здійснення потрібне нагрівання. Пара фосфору конденсується і збирається у приймачі під водою у вигляді білого фосфору.

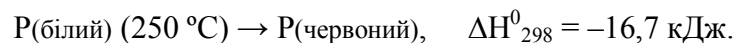
Фосфор утворює кілька алотропних модифікацій. За відсутності повітря та температури, нижчої, ніж $1000\text{ }^\circ\text{C}$, стійкими є чотириатомні молекули P_4 , які мають форму правильних тетраедрів. За вищих температур молекули P_4 розщеплюються на молекули P_2 , і тільки за температур понад $2500\text{ }^\circ\text{C}$ існують поодинокі атоми фосфору.

У разі конденсації пари фосфору утворюється біла модифікація фосфору (білий фосфор), яка має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої розміщені молекули P_4 , що мають структуру правильного тетраедра (валентний кут. 60°). Це прозора, м'яка (воскоподібна) речовина щільністю $1,83\text{ г/см}^3$. Внаслідок слабкості сил міжмолекулярної взаємодії білий фосфор легкоплавкий ($t_{\text{пл}} = 44,1\text{ }^\circ\text{C}$), легкий ($t_{\text{кип}} = 275\text{ }^\circ\text{C}$) і добре розчиняється у неполярних органічних розчинниках, наприклад у карбон дисульфіді (сірковуглеці) CS_2 , бензолі, ефірі. У воді він практично не розчиняється, тому його зберігають під шаром води.

Оскільки валентний кут у молекулі P_4 малий, то вона перебуває в напруженому стані, дуже нестійка, і саме тому білий фосфор хімічно надзвичайно активний. Він енергійно взаємодіє з киснем, галогенами, сіркою та металами, надзвичайно легко займається (можливе самозаймання). Взагалі білий фосфор можна підпалити, доторкнувшись до нього пробіркою з гарячою водою. Окиснення фосфору на повітрі супроводжується його розігріванням та світінням, а горіння – розбризкуванням. Бризки фосфору, що горить, спричиняють надзвичайно тяжкі опіки шкіри.

Білий фосфор дуже отруйний, смертельна доза становить 0,1 г. Отруїтися білим фосфором можна навіть у разі проникнення його крізь шкіру, оскільки він розчиняється в жирових тканинах. Внаслідок постійного впливу малих доз фосфору відбувається хронічне отруєння організму, яке супроводжується руйнуванням кісток.

У разі тривалого зберігання білий фосфор дуже повільно переходить у червону модифікацію (червоний фосфор). Цей екзотермічний процес прискорюється нагріванням:



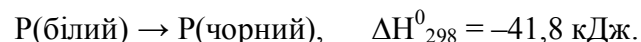
Цей процес відбувається і без нагрівання, але дуже повільно, оскільки червоний фосфор є стійкішою модифікацією. За температури понад $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ йде, зворотний процес.

Практично червоний фосфор добувають нагріванням білого фосфору за температури $280\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$ у закритій посудині. Він має полімерну будову, порошкоподібний (щільність залежно від умов добування дорівнює $2,0\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$) і на відміну від білого фосфору не розчиняється у сірковуглеці. Червоний фосфор окиснюється важче, ніж білий, не світиться у темряві і самозаймається лише за температури понад $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Розчинники для червоного фосфору не знайдено. Причиною нерозчинності, а також нездатності плавитися і кипіти (без зміни структури) є полімерна будова червоного фосфору, оскільки він складається з тетраедрів, сполучених у нескінченні ланцюги.

У разі сильного нагрівання червоний фосфор без плавлення випаровується ($t_{\text{субл}} = 423\text{ }^{\circ}\text{C}$), а під час конденсації його пари утворюється білий фосфор. Червоний фосфор порівняно з білим менш токсичний.

Під час нагрівання білого фосфору за температури $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску $1,2 \cdot 10^4 \text{ МПа}$ (або за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску $3,5 \cdot 10^4 \text{ МПа}$) він перетворюється на чорний фосфор густиною $2,7 \text{ г/см}^3$:



Чорний фосфор є найстійкішою модифікацією фосфору. За зовнішнім виглядом і властивостями він нагадує графіт, жирний на дотик, легко поділяється на лусочки. Чорний фосфор має шарувату кристалічну структуру. Як і в червоному фосфорі, кожний атом у чорному фосфорі сполучений з трьома сусідніми атомами. Його кристалічна ґратка складається з "ребристих" шарів атомів. Відстань між атомами Фосфору в межах шарів становить 218 пм , а між шарами – 387 пм , валентний кут дорівнює 99° . Температура самозаймання чорного фосфору становить $490\text{ }^{\circ}\text{C}$. Білий і червоний фосфор є

діелектриками, а чорний – напівпровідником із шириною забороненої зони $0,33 \text{ еВ}$.

Відомі також інші алотропні модифікації фосфору – так звані пурпурний, рубіновий, світло-червоний. Вони утворюються з білого фосфору внаслідок його полімеризації в різних розчинниках або під дією високого тиску за наявності каталізаторів. Всі ці модифікації різняться за фізичними властивостями і мають різну стійкість проти дії окисників.

Поступове перетворення білого фосфору, який складається з молекул P_4 , дещо нагадує перетворення, які відбуваються із сіркою, коли внаслідок її нагрівання руйнуються молекули S_8 і утворюється полімерна маса пластичної сірки.

У природних сполуках фосфору трапляється тільки один його нуклід ^{31}P . Штучно одержано низку радіоактивних ізотопів фосфору.

Алотропні модифікації фосфору мають різну реакційну здатність. Найактивнішим серед них є білий фосфор. Це пояснюють тим, що він складається з окремих тетраедричних молекул P_4 з малим валентним кутом (60°), який значно відрізняється від кутів між валентними р-орбіталями атомів фосфору (90°). Це призводить до виникнення кутових напруг у молекулі P_4 та до сильного зменшення її стійкості (енергія зв'язків $\text{E}_{\text{P-P}} = 200 \text{ кДж/моль}$), тому зв'язки між атомами фосфору в молекулі P_4 легко руйнуються, що зумовлює високу хімічну активність білого фосфору та його здатність переходити під час зберігання (швидше в разі нагрівання та під тиском) у стабільніші полімерні модифікації з виділенням теплоти. З цих самих причин білий фосфор є сильною отрутою. Закономірно, що на відміну від нього червоний фосфор майже неотруйний, а чорний фосфор – хімічно малоактивна неотруйна речовина.

Окиснювальні властивості фосфор виявляє під час взаємодії з більшістю металів, утворюючи подібні до нітридів фосфіди, в яких він набуває ступеня окиснення -3 , наприклад:



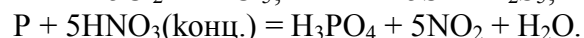
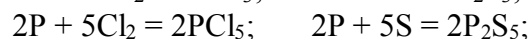
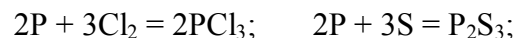
Порівняно з Нітрогеном Фосфор – менш електронегативний елемент, тому для нього найхарактерніші відновні властивості, які він виявляє під час взаємодії з неметалами, набуваючи у сполуках позитивних ступенів окиснення. Так, білий фосфор швидко окиснюється на повітрі навіть за низьких температур, що зумовлює його світіння у темряві (хемілюмінесценція). Механізм цього процесу

цілком ще не з'ясовано. Можливо, світіння пов'язане з повільним окисненням фосфору, внаслідок чого утворюються нижчі оксиди: PO, PO₂, P₂O₃. З нестійким станом атомів Фосфору в них пов'язані електронні переходи, які сприймаються як світіння.

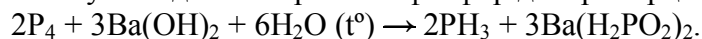
Під час горіння за умови нестачі кисню переважно утворюється оксид фосфору (III), а за умови його надлишку – оксид фосфору(V):



Як відновник фосфор енергійно реагує з активними неметалами (галогенами, сіркою), а також з багатьма іншими окисниками, наприклад:



У розчинах лугів під час нагрівання фосфор диспропорціює:

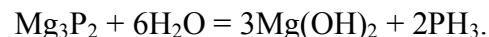


Барій гіпофосфіт

Класифікація основних типів неорганічних сполук Фосфору за ступенями його окиснення подана нижче:

+5	P ₂ O ₅ , PΓ ₅ , POCl ₃ , H ₃ PO ₄ , Na ₃ PO ₄
+3	P ₂ O ₃ , PΓ ₃ , H ₃ PO ₃ , Na ₂ HPO ₃
+1	H ₃ PO ₂ , NaH ₂ PO ₂
0	P ₄ , P [∞]
-3	PH ₃ , Mg ₃ P ₂

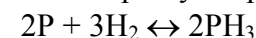
З активними металами Фосфор, подібно до Нітрогену, утворює стехіометричні солеподібні фосфіди. Вони легко розкладаються водою з утворенням фосфіну:



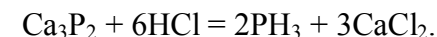
Фосфіди з переважно ковалентним зв'язком утворюють d-метали – Me₃P (Me – Mn, Re, Cr, Mo), Me₂P (Me – Mn, Re, Cr, W), MeP (Me – Mn, Re, Cr, Mo, W), MeP₂ (Me – Re, Cr, Mo, W), MeP₃ (Me – Mn, Re). Вони мають дуже складну будову. Ці фосфіди надзвичайно стійкі проти дії лугів і кислот. Вони хімічно малоактивні, мають металічний блиск, електронну провідність їх використовують як напівпровідники.

Більшість із них тугоплавкі, наприклад фосфід AlP плавиться за температури 2197 °С, а GaP – за 1577 °С.

З воднем фосфор практично не реагує. Процес:



відбувається надзвичайно повільно. За температури 350 °С та тиску 20,3 МПа вихід продукту становить 2 %, а стан рівноваги за таких умов встановлюється лише через 6 діб, тому водневі сполуки фосфору добувають непрямыми способами. Так, фосфіди s-елементів взаємодіють з водою або розбавленими розчинами кислот з утворенням фосфіну:



Фосфін утворюється також під час нагрівання білого фосфору з концентрованим розчином лугу.

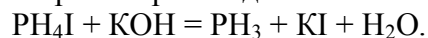
Фосфін PH₃ – безбарвний, надзвичайно отруйний газ із запахом гнилої риби (t_{пл} = –133 °С, t_{кип} = –88 °С). Зв'язки Р–Н малополярні, оскільки величини електронегативностей Фосфору і Гідрогену близькі, тому електричний момент диполя PH₃ (μ = 0,18·10^{–29} Кл·м) майже втричі менший за момент диполя амоніаку (μ = 0,49·10^{–29} Кл·м). Молекулу фосфіну можна розглядати як аналог молекули амоніаку. Вона також має форму тригональної піраміди з атомом Фосфору у вершині. Водночас валентний кут Н–Р–Н (93,3°) значно менший, ніж у молекулі аміаку (107,3°), що свідчить про практичну відсутність гібридизації орбіталей атома Фосфору. Неподілена пара електронів атома Фосфору в молекулі фосфіну розміщена на сферичній s-орбіталі (у молекулі амоніаку – на гібридизованій sp³-орбіталі). Така будова молекули PH₃ надзвичайно утруднює утворення донорно-акцепторних зв'язків, тому PH₃ є незрівнянно слабкішим донором електронної пари порівняно з NH₃ і, відповідно, фосфін має дуже слабкі основні властивості.

Фосфін PH₃ практично не утворює міжмолекулярних водневих зв'язків у рідкому й твердому станах, а також з молекулами води у розчинах, оскільки неподілена електронна пара перебуває на сферичній s-орбіталі. Іншою причиною неутворення фосфіном водневих зв'язків є малополярний характер зв'язків Р–Н.

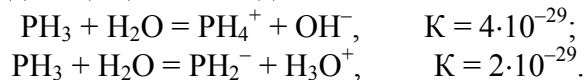
Оскільки PH₃ значно слабший донор електронної пари, ніж NH₃, то реакції приєднання для PH₃ малохарактерні, а солі фосфонію (з тетраедричним іоном PH₄⁺) утворюють лише деякі найсильніші кислоти (HClO₄, HI) за низьких температур:



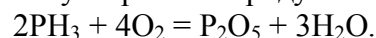
У разі підвищення температури під дією води або лужних розчинів солі фосфонію енергійно розкладаються:



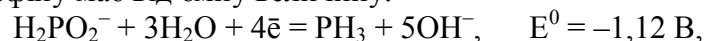
У воді фосфін розчиняється добре, хоча з нею практично не взаємодіє, ступінь дисоціації його надзвичайно низький:



Фосфін є сильним відновником. У повітрі він займається за температури 150 °C і згоряє з утворенням продуктів повного згоряння:

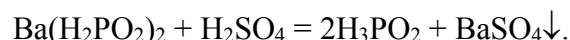


У лужних розчинах стандартний електродний потенціал реакції за участю фосфіну має від'ємну величину:



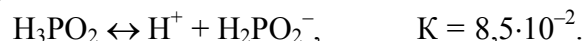
тому фосфін відновлює іони багатьох металів (золота, срібла, міді, свинцю тощо).

Під дією лугів на білий фосфор разом з фосфіном утворюються також солі гіпофосфітної (фосфорнуватистої) кислоти (гіпофосфіти). Кислоту добувають витісненням із її солей:

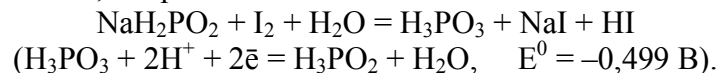


Гіпофосфітна кислота H_3PO_2 виділена у вільному стані. За звичайних умов вона є безбарвною кристалічною речовиною ($t_{\text{пл}} = 26,5$ °C), яка добре розчиняється у воді. Ця кислота має тетраедричну будову. В ній реалізується sp^3 -гібридизований стан атома Фосфору.

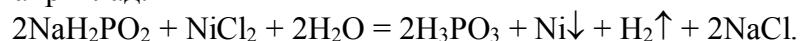
Це одноосновна кислота, оскільки тільки один атом Гідрогену, який входить в OH-групу, заміщується на метал. Гіпофосфітна кислота є досить сильною:



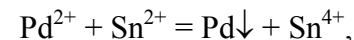
Ангідрид цієї кислоти невідомий. Гіпофосфітна кислота та її солі – сильні відновники, наприклад:



Вони легко окиснюються у розчині катіонами малоактивних металів (Cu^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Ni^{2+} тощо), тому натрій гіпофосфіт NaH_2PO_2 використовують у техніці для хімічної металізації, причому металеві покриття можна наносити як на металеві, так і на неметалеві поверхні, наприклад:

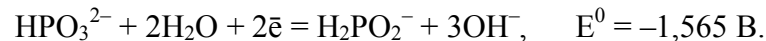


За такими реакціями можна одержувати міцні металеві покриття на неелектропровідних матеріалах (склі, кераміці, пластмасах тощо), для яких неможливо застосувати електрохімічні методи. Для цього поверхню, на яку необхідно нанести покриття, спочатку активують, обробляючи її розчинами хлоридів паладію та стануму. Мікроскопічні часточки металічного паладію, що виділяються внаслідок перебігу реакції:

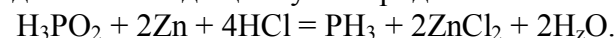


є каталізатором у разі відновлення гіпофосфітом. Метал осаджується на активованій поверхні у вигляді щільного блискучого шару.

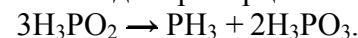
Відновна здатність гіпофосфітів зростає у лужному середовищі, що характерно для сполук, які переходять у оксигеновмісні продукти окиснення:



Гіпофосфітна кислота та її солі здатні виявляти також слабкі окиснювальні властивості. Так, вони відновлюються атомарним воднем, що виділяється під час взаємодії цинку і хлоридної кислоти:



У разі нагрівання можливе диспропорціювання за схемою:

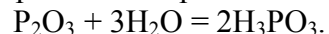


Фосфор (III) оксид P_2O_3 утворюється внаслідок горіння фосфору за умови нестачі кисню, реакція окиснення, яка відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, призводить до утворення димеру або полімеру $(\text{P}_2\text{O}_3)_n$. Усі його модифікації складаються з, пірамідальних структурних одиниць, у яких валентні орбіталі атомів Фосфору перебувають у стані sp^3 -гібридизації і кожний із них сполучений з трьома атомами Оксигену.

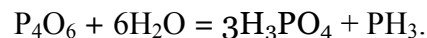
Визначенням молекулярної маси звичайної форми фосфор (III) оксиду у газоподібному стані та в розчинах встановлено його формулу P_4O_6 . Структура цієї сполуки містить чотири піраміди $[\text{PO}_3]$, сполучені через атоми Оксигену. Її кристали побудовані з молекул P_4O_6 , які розміщені у кутах ґратки. Ця форма легкоплавка ($t_{\text{пл}} = 23,8$ °C, $t_{\text{кип}} = 175,4$ °C), дуже токсична, незначною мірою розчиняється у сірководнеці.

Полімерні модифікації також утворені пірамідальними угрупованнями $[\text{PO}_3]$, одна з вершин яких зайнята неподіленою парою електронів.

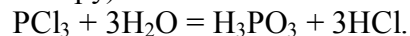
Фосфор (III) оксид є ангідридом фосфітної (фосфористої) кислоти, H_3PO_3 , яку він утворює під час розчинення у холодній воді:



Взаємодія фосфористого ангідриду з гарячою водою відбувається переважно за рівнянням:



Фосфітну кислоту зручно добувати гідролізом фосфор (III) хлориду, який є хлорангідридом кислоти (його добувають хлоруванням фосфору за умови нестачі хлору):

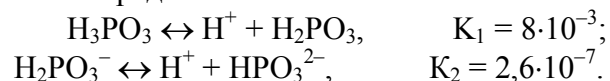


Галогеніди фосфору (III) PG_3 – стійкі екзотермічні сполуки, які мають структуру тригональної піраміди з атомом Фосфору у вершині (sp^3 -гібридизація орбіталей атома Фосфору).

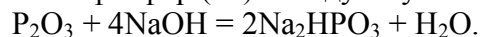
У ряду $\text{PF}_3\text{--PCl}_3\text{--PBr}_3\text{--PI}_3$ внаслідок зменшення електронегативності атома галогену та зростання розміру його атома закономірно зменшуються полярність молекул PG_3 та їхня стійкість.

За звичайних умов чиста фосфітна кислота H_3PO_3 існує у вигляді безбарвних гігроскопічних, добре розчинних у воді кристалів ($t_{\text{пл}} = 74^\circ\text{C}$), які розпливаються на повітрі. Будова її молекули відповідає викривленому тетраедру з атомом Фосфору в центрі. Валентні орбіталі атома кислотоутворювача перебувають у стані sp^3 -гібридизації.

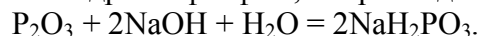
Атом Гідрогену, який безпосередньо сполучений з атомом Фосфору, не здатний заміщуватися на метал, тому фосфітна кислота – двохосновна кислота середньої сили:



Солі фосфітної кислоти (фосфіти) утворюються внаслідок взаємодії самої кислоти або фосфор (III) оксиду з лугами:

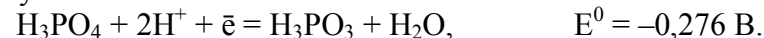


Більшість фосфітів погано розчиняється у воді, до розчинних належать тільки солі лужних металів та кальцію. Поряд із середніми відомі також і кислі солі – гідрогенфосфіти, наприклад:

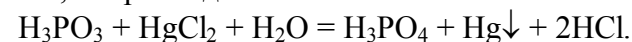


Фосфітна кислота та її солі – сильні відновники, хоча й поступаються відповідним сполукам фосфору (I). Про це свідчить, наприклад, більше значення стандартного електродного потенціалу,

який відповідає фосфітній кислоті, порівняно з гіпофосфітною за аналогічних умов:



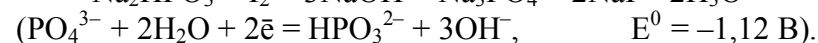
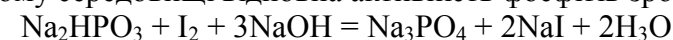
Сполуки фосфору (III) здатні відновлювати малоактивні метали з розчинів їхніх солей, наприклад:



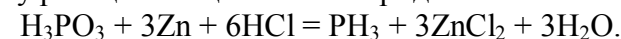
Вони легко окиснюються хлорною водою:



У лужному середовищі відновна активність фосфітів зростає:



Слабкі окиснювальні властивості фосфітної кислоти виявляються в разі її відновлення атомарним воднем, що виділяється внаслідок перебігу реакції між цинком і хлоридною кислотою:



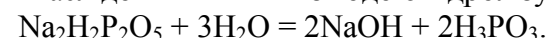
Під час нагрівання безводної кислоти або її концентрованих розчинів відбувається реакція диспропорціонування:



У разі нагрівання гідрофосфітів утворюються солі дифосфітної (дифосфористої або пірофосфітної) кислоти $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ – пірофосфіти:



Пірофосфіти внаслідок кип'ятіння з водою гідролізують:



Сама пірофосфітна кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ подібно до фосфітної є лише двохосновною. Відомі також солі полімерної метафосфітної кислоти $(\text{HPO}_2)_n$.

Фосфор (V) оксид P_2O_5 є продуктом згоряння фосфору в повітрі за надлишку кисню. У паровій фазі цей оксид має склад P_4O_{10} , його молекули утворені чотирма викривленими тетраедрами $[\text{PO}_4]$, кожний з яких сполучений з трьома сусідніми через атом Оксигену.

У твердому стані фосфор (V) оксид має декілька алотропних модифікацій, які відрізняються між собою за числом та характером взаємного розміщення тетраедрів $[\text{PO}_4]$. В разі окиснення білого фосфору переважно утворюється кристалічна α -модифікація, у вузлах ґратки якої розміщені молекули P_4O_{10} . Завдяки слабким силам міжмолекулярної взаємодії вона летка ($t_{\text{субл}} = 359^\circ\text{C}$) і має невелику густину ($2,3 \text{ г/см}^3$). Кристалічна α -модифікація фосфор (V) оксиду – це білий порошок, який енергійно реагує з водою. Під час нагрівання

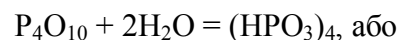
легкої α -модифікації фосфор (V) оксиду до температури 400 °C у запаяній ампулі утворюється полімерна β -модифікація фосфор (V) оксиду, яка складається з нескінченних шарів тетраедрів $[\text{PO}_4]$ зі спільними трьома з чотирьох атомів Оксигену. Вона характеризується меншими леткістю та реакційною здатністю, але більшою густиною (2,7 г/см³).

Тривале нагрівання β -модифікації фосфор (V) оксиду за температури 450 °C призводить до утворення найстійкішої полімерної γ -модифікації фосфор(V) оксиду з густиною 2,9 г/см³. В разі утворення полімерних форм подвійні зв'язки в молекулі P_4O_{10} переходять в одинарні, а всі атоми Оксигену стають містковими, внаслідок чого виникають просторові каркаси. Фосфор (V) оксид – надзвичайно гігроскопічна речовина. Він енергійно реагує з водою з виділенням великої кількості теплоти, причому часто може відбирати в інших сполук хімічно зв'язану воду, тому його часто використовують для осушування газів і рідин. Наприклад, за його допомогою добувають нестійкі ангідриди нітратної (N_2O_5), хлорної (Cl_2O_7), перманганатної (Mn_2O_7) кислот. За ефективністю зневоднювальної дії P_2O_5 значно перевершує всі інші поширені речовини цього призначення. Про це свідчить найменша величина залишкового тиску водяної пари над ним (за температури 20 °C):

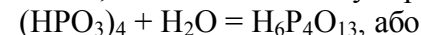
Речовина	CuSO_4	ZnCl_2	CaCl_2	NaOH	H_2SO_4	KOH	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	P_2O_5
Тиск, Па	186,6 0	106,6 0	48,00	21,3	4,00	0,26	0,066	0,0026
мм рт.ст.	1,4	0,8	0,36	0,16	0,03	0,002	0,0005	0,00002

Під час взаємодії з водою фосфор (V) оксид послідовно утворює численні полімерні кислоти. Кінцевим продуктом його гідратації є ортофосфатна кислота H_3PO_4 .

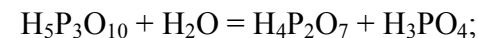
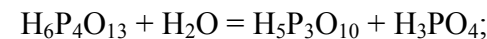
Процес гідратації легкої модифікації фосфор (V) оксиду P_4O_{10} відбувається за переліченими нижче стадіями. На першій стадії утворюються циклічні поліметафосфатні кислоти із загальною формулою $(\text{HPO}_3)_n$, де $n > 3$. Ці кислоти умовно об'єднують під загальною назвою "метафосфатна (метафосфорна) кислота" і приписують їй формулу HPO_3 . Наприклад, тетраметафосфатна кислота утворюється за рівнянням:



Внаслідок подальшої гідратації цикл розривається й утворюється тетраполіфосфатна кислота, що має ланцюгову структуру:

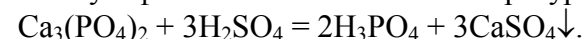


Далі процес гідратації супроводжується поступовим відщепленням молекул H_3PO_4 й утворенням суміші поліфосфатних кислот:



Отже, у розбавлених розчинах з усіх форм продуктів гідратації фосфорного ангідриду P_4O_{10} існує тільки ортофосфатна кислота. У разі термічної дегідратації ортофосфатної кислоти в умовах нагрівання відбувається зворотний процес.

Ортофосфатна кислота H_3PO_4 – одна з найважливіших сполук Фосфору. У промисловості її добувають екстракційним і термічним способами. Зміст екстракційного способу полягає у взаємодії природних фосфатів із сульфатною кислотою за температури 60–80 °C:



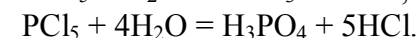
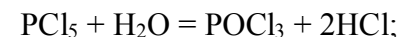
Фосфатну кислоту відокремлюють фільтруванням від твердого CaSO_4 і концентрують випарюванням води. За цим способом зазвичай одержують 80–85 %-й сиропоподібний розчин продукту.

За термічним методом природні фосфати відновлюють коксом в електричних печах за температури 1500–1600 °C та наявності піску до елементарного фосфору. Останній спалюють до фосфорного ангідриду P_2O_5 , який з водою утворює H_3PO_4 . За цим методом отримують чистішу фосфатну кислоту.

У лабораторних умовах фосфатну кислоту можна добувати окисненням фосфору 30%-м розчином HNO_3 :



Фосфатна кислота утворюється внаслідок гідролізу її галогенангідридів. Найбільше поширення має фосфор (V) хлорид PCl_5 , який добувають за реакцією між простими речовинами, за надлишку хлору. В разі обробки PCl_5 невеликою кількістю води утворюється переважно фосфор (V) оксохлорид, а надлишком води – фосфатна кислота:



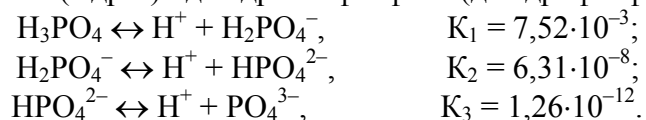
Отримати фосфор (V) оксохлорид можна також за реакцією:



За звичайних умов індивідуальна H_3PO_4 – безбарвна кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 42,35^\circ\text{C}$), яка необмежено змішується з водою. У твердій кислоті та в її концентрованих розчинах утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки, тому такі розчини H_3PO_4 мають велику в'язкість. У розбавлених розчинах H_3PO_4 концентрацією менш як 50 % водневі зв'язки виникають між молекулами фосфатної кислоти і молекулами води.

Будова молекули ортофосфатної кислоти відповідає неправильному тетраедру, в центрі якого розміщений атом кислотоутворювача, три вершини зайняті групами OH , а четверта – атомом Оксигену. Тетраедрична структура вказує на sp^3 -гібридизацію валентних орбіталей атома Фосфору.

У водному розчині H_3PO_4 – триосновна кислота середньої сили. Вона утворює середні солі (ортофосфати, або просто фосфати), а також кислі солі гідроген- (гідро-) і дигідрогенфосфати (дигідрофосфати):



У воді добре розчиняються усі дигідрогенфосфати металів, серед гідрогенфосфатів і фосфатів розчинними є лише солі лужних металів та амонію.

Розчинні солі фосфатної кислоти у водному розчині піддаються гідролізу. Розчини фосфатів лужних металів внаслідок їх гідролізу за аніоном набувають лужної реакції. Наприклад, 1 %-й розчин Na_3PO_4 має $\text{pH} = 12,1$. Гідроліз гідроген- і дигідрогенфосфатів супроводжується паралельною дисоціацією кислотного залишку, тому кислотність розчинів кислих солей визначається співвідношенням глибини перебігу цих процесів. Так, 1 %-й розчин Na_2HPO_4 (переважає процес гідролізу) має лужну реакцію ($\text{pH} = 8,9$), а 1 %-й розчин NaH_2PO_4 (переважає дисоціація кислотного залишку) характеризується кислою реакцією ($\text{pH} = 4,6$).

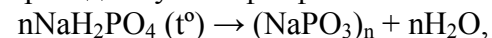
Поліфосфатні кислоти утворюються внаслідок збагачення ортофосфатної кислоти на фосфор (V) оксид. Збільшення концентрації P_2O_5 зумовлює зростання вмісту й системі поліфосфатних кислот.

З низки поліфосфатних кислот в індивідуальному стані виділено найпростішу дифосфатну (пірофосфорну) кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Її безбарвні кристали добре розчиняються у воді і мають температуру плавлення 61°C . Молекула дифосфатної кислоти складається з двох тетраедрів, сполучених містковим атомом Оксигену.

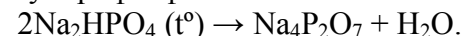
Це чотириосновна кислота, сильніша за ортофосфатну ($K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-10}$). Вона утворює лише дво- або чотиризаміщені солі. Їхні водні розчини різко різняться за величиною pH : $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ має $\text{pH} = 4,2$, а $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – $10,2$.

Метафосфатна кислота $(\text{HPO}_3)_n$ у безводному стані – безбарвна склоподібна маса ($t_{\text{пл}} = 40^\circ\text{C}$), надзвичайно отруйна, є сильним електролітом. Наприклад, K_3 триметафосфорної кислоти $(\text{HPO}_3)_3$ становить $9 \cdot 10^{-3}$, а K_4 тетраметафосфатної кислоти $(\text{HPO}_3)_4$ – $2 \cdot 10^{-3}$.

Солі полімерних фосфатних кислот добувають нагріванням кислих солей ортофосфатної кислоти. При цьому дигідрогенфосфати з виділенням води переходять у метафосфати:



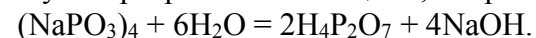
а гідрогенфосфати – у пірофосфати:



Середні солі ортофосфатної кислоти не розкладаються за винятком амоній фосфату, з якого поступово виділяється амоніак.

Молекули метафосфатів $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$ мають циклічну будову. Молекули поліфосфатів складаються з незамкнених ланцюгів, що містять від 2 до 10 атомів Фосфору, а їх структура походить від структури наведених вище поліфосфатних кислот.

Мета- та поліфосфати як солі більш сильних кислот гідролізують слабкіше і менше, ніж ортофосфати. Їх гідроліз супроводжується розімкненням циклу або розриванням ланцюга, наприклад:



Всі іони оксигеновмісних кислот Фосфору мають тетраедричну будову, що свідчить про sp^3 -гібридизований стан орбіталей атома кислотоутворювача.

Згідно з електронною будовою атома Фосфору для пояснення утворення зв'язків у наведених іонах припускають, що три з них виникають внаслідок перекривання одноелектронних гібридизованих орбіталей атома Фосфору з одноелектронними орбіталями атомів партнерів, а четвертий σ -зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом: атом Фосфору надає неподілену електронну пару четвертої

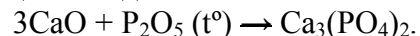
гібридизованої орбіталі (донор), а атом Оксигену, який має шість власних валентних електронів, надає вільну (внаслідок спарювання) орбіталь (акцептор).

Додаткове π -зв'язування центрального атома Фосфору з атомами Оксигену забезпечується взаємодією між його вільною 3d-орбіталлю та неподіленими парами електронів атомів Оксигену з утворенням делокалізованого π -зв'язку. Таке донорно-акцепторне π -зв'язування зміцнює зв'язки P–O і зменшує їх довжину. Делокалізовані π -зв'язки зміцнюють угруповання атомів, зумовлюють інтенсивну взаємодію Фосфору з Оксигеном, стійкість та різноманітність його оксигеновмісних сполук.

Фосфор застосовують для виробництва P_2O_5 та H_3PO_4 . Велика маса червоного фосфору йде на виготовлення сірників. Він входить до складу суміші, яку наносять на сірникову коробку. Крім сірникового виробництва червоний фосфор широко використовують у металургії. Він є компонентом та розкислювачем деяких металічних сплавів, наприклад входить до складу фосфорних чавунів, олов'яних бронз тощо.

Фосфор використовують для виробництва напівпровідникових матеріалів – галій фосфіду GaP та індій фосфіду InP. Під час горіння фосфор утворює густий білий дим, тому білий фосфор вводять до складу сумішей, призначених для створення димових завіс. Фосфор використовують у виробництві фосфорорганічних речовин, ефективних засобів боротьби з комахами, гризунами.

Водночас фосфор є шкідливою домішкою у чавунах і сталях. Його вилучення з металів ґрунтується на окисненні та наступному зв'язуванні P_2O_5 кальцій оксидом:

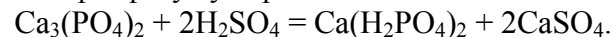


Кальцій фосфат, який утворюється внаслідок такої взаємодії, переходить у шлак. Фосфор (V) оксид використовують для добування фосфатних кислот, як вискоєфективний осушник газів і рідин. Фосфатну кислоту та її солі застосовують для синтезу різних реактивів, у тім числі фосфорорганічних сполук, фармацевтичних препаратів, для створення захисних покриттів на поверхні металів, як компонент мийних засобів тощо.

Головним і найбільш великотоннажним напрямом використання фосфатної кислоти та її солей є виробництво фосфорних мінеральних добрив. Природні сполуки фосфору містять нерозчинний кальцій

фосфат $Ca_3(PO_4)_2$, який погано засвоюється рослинами. Його використання доцільне лише на кислих ґрунтах, які сприяють утворенню доступних рослинам кислих солей фосфору, тому деяку кількість $Ca_3(PO_4)_2$ застосовують у вигляді так званого фосфоритного борошна.

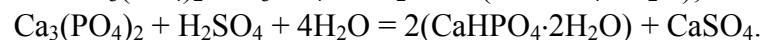
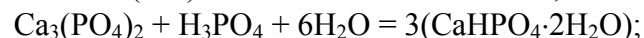
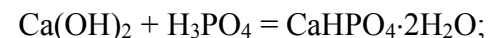
Для отримання добрив, які легко засвоюються рослинами, природну фосфатну сировину піддають хімічній переробці з метою одержання кислих солей фосфатної кислоти. Основою простого суперфосфату є розчинний кальцій дигідрогенфосфат, який добувають обробкою кальцій фосфату сульфатною кислотою:



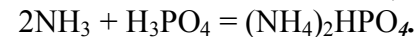
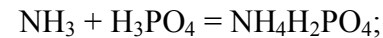
Він має порівняно невисокий вміст поживної речовини (містить 19 % засвоюваного P_2O_5), оскільки до його складу входить також $CaSO_4$. Більший вміст фосфор (V) оксиду має подвійний суперфосфат (містить 40 % засвоюваного P_2O_5), який добувають за реакцією:



Виробляють також преципітат – фосфорне добриво на основі кальцій гідрогенфосфату. До його складу входить нерозчинний у воді $CaHPO_4$, який розчиняється в разі внесення у кислі ґрунти з утворенням дигідрогенфосфату кальцію. Преципітат добувають за такими реакціями:



Він утворюється також під час взаємодії термічної H_3PO_4 з вапняком або крейдою. Дуже цінними є змішані добрива, які містять у своєму складі декілька необхідних для рослин поживних речовин. До них належать амофос, нітрофоска тощо. Амофос є сумішшю гідроген- та дигідрогенфосфатів амонію, які одержують взаємодією амоніаку з фосфорною кислотою:



Необхідний вміст азоту та фосфору у продукті регулюють співвідношенням вихідних речовин. Нітрофоска – це потрібне добриво, яке містить Нітроген, Фосфор і Калій. Його добувають сплавленням амоній гідрогенфосфату $(NH_4)_2HPO_4$, амоній нітрату NH_4NO_3 та хлориду або сульфату калію KCl (K_2SO_4). Гіпофосфіти застосовують як відновники у процесах хімічної металізації, особливо хімічного

нікелювання. Поліфосфати використовують як домішки до пральних порошків, для помякшення води тощо.

Контрольні питання і задачі

1. Проведіть перетворення Р (черв.) $\rightarrow \text{PCl}_3 \rightarrow \text{PCl}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
2. Як отримати фосфор геміпентаоксид? Яка його будова та модифікації?
3. Чим пояснити, що біла та червона алотропні модифікації Фосфору істотно відрізняються за ТТ та хімічною активністю?
4. Скільки кальцій ортофосфату, що містить 20 % домішок, необхідно для отримання 200 кг фосфору?
5. При взаємодії ортофосфатної кислоти з лугом утворилася сіль Na_2HPO_4 . Знайдіть для цього випадку значення еквівалентної маси ортофосфатної кислоти.
6. Розчинили 40 г калій гідрогенортофосфату K_2HPO_4 у 300 г води. Підрахувати молярну та нормальну концентрацію солі, якщо густина отриманого розчину $1,12 \text{ г/см}^3$.
7. Визначіть молярність та нормальність 14,6%-ного розчину ортофосфатної кислоти H_3PO_4 ($\rho=1,08 \text{ г/см}^3$).
8. Обчисліть добуток розчинності аргентум ортофосфату, якщо його розчинність складає $6,4 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г розчину.
9. Скільки моль натрій гідроксиду слід додати до 5,88 г фосфатної кислоти, щоб утворилося 2,84 г гідроген фосфату та 6,56 г фосфату натрію?
10. На атом якого інертного газу і на іони якого галогену та лужного металу була б схожа за електронною будовою частинка фосфору, що утворюється відщепленням від атома фосфору всіх валентних електронів?
11. Який тип хімічного зв'язку в сполуках, формули яких PH_3 , K_3P , PCl_5 , Ca_3P_2 ? Яка електровалентність фосфору і зв'язаного з ним елемента в кожній з цих сполук?
12. Найпоширеніший у природі фторапатит містить 42,23% P_2O_5 , 50,03% CaO , 7,74% CaF_2 . Подайте склад цього мінералу у вигляді формул двох солей.

р-ЕЛЕМЕНТИ VI ГРУПИ

До р-елементів VI групи періодичної системи належать типові елементи Оксиген О, Сульфур S та елементи підгрупи Селену – Селен Se, Телур Te і Полоній Po. Ці елементи називають халькогенами (від,

грец. "халкос" – мідь та "генезес" – народжений). Це зумовлено тим, що більшість мідних руд складається зі сполук, які вміщують Оксиген або Сульфур та невелику кількість Селену і Телуру, наприклад халькозин Cu_2S , халькопїрит CuFeS_2 .

На валентних підрівнях атомів р-елементів VI групи розміщено 6 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані ns^2np^4 . За рахунок використання неспарених електронів елементи у своїх сполуках виявляють характерну для них валентність 2. Вона може зростати в разі утворення донорно-акцепторних зв'язків, в яких беруть участь двохелектродні орбіталі. Наприклад, у кислих водних розчинах існують іони гідроксонію H_3O^+ , в яких атом Оксигену сполучений з атомами Гідрогену трьома ковалентними зв'язками. На відміну від Оксигену атоми решти р-елементів VI групи мають вільний nd -підрівень, орбіталі якого також здатні брати участь в утворенні хімічних зв'язків, внаслідок чого валентність Сульфуру, Селену, Телуру та Полонію може зростати до 6.

Для атомів р-елементів VI групи характерне приєднання електронів для завершення np -підрівня та утворення стійкої електронної конфігурації наступного благородного газу ns^2np^6 . Це визначає характерний для них ступінь окиснення -2 у сполуках з менш електронегативними елементами.

За величиною електронегативності (3,5) Оксиген поступається лише Флору (4,0), тому він найчастіше є окисником і набуває у своїх сполуках ступеня окиснення -2 . Між ступенями окиснення -2 та 0 відомі також менш стійкі проміжні стани окиснення елемента: -1 , $-1/2$, $-1/3$, які він формально має у сполуках, що утворюються з молекулярних іонів: пероксиди (O_2^{2-}), надпероксиди (O_2^-) та озоніди (O_3^-). Тільки у сполуках зі Флором Оксиген набуває позитивних ступенів окиснення. Відомі нечисленні нестійкі оксиген фториди, в яких він має ступені окиснення $+2$ та $+1$ (OF_2 , O_2F_2). Електронегативності Сульфуру, Селену, Телуру та Полонію нижчі, тому вони здатні виявляти позитивні ступені окиснення. Це відповідає стану, за якого ці елементи утворюють відповідну кількість ковалентних зв'язків із більш електронегативними елементами.

З переходом до полонію спостерігається характерне для груп р-елементів зменшення стійкості вищого ступеня окиснення. Для Полонію сполуки зі ступенем окиснення $+6$ дуже нестійкі. Це зумовлено сильним зростанням енергетичної різниці між ns - та np -

підрівнями, що утруднює участь ns-електронів в утворенні хімічних, зв'язків:

р-Елемент	O	S	Se	Te	Po		
Енергетична різниця між ns- та np-підрівнями, eВ			14,9	9,8	10,4	8,8	12

Крім Оксигену, для якого невідомі сполуки зі ступенем окиснення +6, ця різниця також велика у Полонію, що зумовлює нестійкість його сполук зі ступенем окиснення +6. У ряду O–S–Se–Te–Po зростають радіуси атомів, що характерно для груп р-елементів, зменшуються енергії їх іонізації та електронегативності. Послаблення неметалічних властивостей елементів виявляється також у зменшенні стійкості неметалічних форм простих речовин та у зростанні стійкості металічних. Це призводить до того, що на відміну від попередніх елементів підгрупи, Полоній вже має металічну кристалічну ґратку і належить до металів. Деякі характеристики р-елементів VI групи наведено у табл. 6.

Таблиця 6 - Характеристики елементів підгрупи Оксигену

Показник	O	S	Se	Te	Po
Атомний радіус (ковалентний), пм	66	104	114	132	
Енергія іонізації, eВ кДж/моль	13,62 1314	10,36 1000	9,75 941	9,0 869	8,43 813
Енергія спорідненості, eВ до електрона, кДж/моль	1,47 142	2,08 200	2,02 195	2 193	1,35 130,4
Електронегативність	3,5	2,5	2,4	2,1	
Вміст у земній корі, % (мол.)	58	0,03	1,5· 10 ⁻⁵	1,3· 10 ⁻⁷	2,0· 10 ⁻⁵

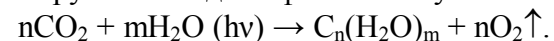
ОКСИГЕН

Оксиген – найпоширеніший елемент на Землі (вміст 58 % (мол.) або 47,2 % (мас.)). Завдяки високій реакційній здатності він визначає форму існування на Землі всіх інших елементів періодичної системи, утворюючи з ними безліч хімічних сполук. Його значення було особливо великим у період формування земної кори. Існує припущення,

що наявність кисню в атмосфері зумовлена вторинними процесами – життєдіяльністю зелених рослин.

Оксиген входить до складу більшості природних неорганічних та органічних речовин. Відомо близько 1400 мінералів, які містять оксиген. У зв'язаному стані на Землі він є у гідросфері (85,82 % (мас.)) і літосфері (47 % (мас.)). До важливих оксигеновмісних мінералів належать кварц та його модифікації (вміст оксигену 53 % (мас.)), алюмосилікати (польові шпати, слюди, глина – 56 % (мас.)), вапняки тощо, а також речовини тваринного і рослинного походження (наприклад, в організмі людини міститься до 65 % (мас.) оксигену).

У вільному стані кисень є в атмосфері (23,1% (мас.) або 20,95 % (об.)), що становить $1,5 \cdot 10^{15} \text{ т}$. Зазначена кількість не перевищує 0,0001 загального вмісту оксигену в земній корі. Кисень повітря витрачається на процеси горіння, дихання, гниття, іржавіння й водночас він безперервно регенерується завдяки фотосинтезу:

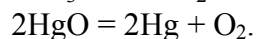
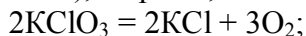


Для задоволення потреб живих істот у кисні важливим є лише його парціальний тиск. Хоча вміст кисню в повітрі у відсотках залишається без змін, його парціальний тиск на значних висотах стає недостатнім внаслідок розрідженості атмосфери. Саме тому під час підймання на гірські вершини або висотних польотів організм людини зазнає кисневого голодування. Основним промисловим методом добування кисню є виділення його з повітря за допомогою скраплення останнього та фракційної дистиляції. Оскільки кисень є газом, щоб його перевести у рідкий стан, газ необхідно спочатку охолодити до температури, нижчої за критичну, яка досить низька (–118 °С), а потім піддати дії високого тиску. Кисень має вищу температуру кипіння (–183 °С) порівняно з азотом (–196 °С), тому під час дистиляції азот випаровується і збирається для використання, а кисень залишається в рідкому стані в нижній частині ректифікаційної колони. Такий кисень містить незначні домішки азоту, вуглекислого газу та близько 3 % аргону, який має близьку до кисню температуру кипіння (–186 °С).

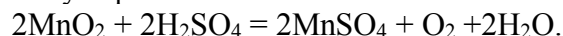
Кисень високого ступеня чистоти добувають електролізом води. Цей метод використовують переважно для добування водню (катодний процес), але одночасно на аноді одержують другий корисний продукт – кисень. Кисень зберігають і транспортують під тиском 15 МПа у сталених балонах, пофарбованих у блакитний колір з чорним написом "Кисень". Великі кількості кисню зберігають у скрапленому стані. Для

цього використовують спеціальні ємкості (так звані танки), які мають ефективну теплоізоляцію.

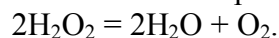
Лабораторні методи добування кисню ґрунтуються на розкладі багатих на нього, але відносно нестійких хімічних сполук. Наприклад, кисень можна одержати під час термічного розкладу калій перманганату KMnO_4 , калій хлорату KClO_3 (за наявності каталізатора, наприклад MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3), нітратів, оксидів металів тощо:



Кисень утворюється під час нагрівання манган (IV) оксиду MnO_2 з концентрованою сульфатною кислотою:



Зручним способом лабораторного добування кисню є розклад гідроген пероксиду за наявності каталізатора MnO_2 :



Вільний кисень складається з двохатомних молекул O_2 . Внаслідок ковалентної природи зв'язку кисень є типовим газом з низькими температурами кипіння (-183°C) та плавлення ($-218,7^\circ\text{C}$). Газоподібний кисень безбарвний, не має запаху і смаку, у рідкому та твердому станах має блідо-синє забарвлення. У 100 об'ємах води за температури 0°C розчиняється близько 5 об'ємів кисню, за 20°C – близько 3 об'ємів (або 0,004 % (мас.)). Залежність розчинності кисню у воді від температури наведено нижче:

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	15	20	25	30	40	60	80	100
Розчинність (об'ємів O_2 в 100 об'ємах води)	4,9	3,8	3,4	3,1	2,8	2,6	2,3	2,0	1,8	1,7

Води гідросфери вміщують $1,5 \cdot 10^{13}$ т розчиненого кисню. Він легко розчиняється в органічних розчинниках, тому простого переливання таких рідин на повітрі достатньо для насичення їх киснем. Кисень здатний також розчинятися у деяких розплавлених металах (сріблі, платині, золоті, паладії). Так, один об'єм срібла вбирає близько 10 об'ємів кисню.

Низькі температури кипіння і плавлення кисню пояснюють тим, що молекула O_2 неполярна ($\mu = 0$) і має малу здатність до поляризації. Це зумовлює існування в конденсованих станах речовини лише слабких сил дисперсійної міжмолекулярної взаємодії, які легко долаються вже за відносно низьких температур. Саме тому неполярні і малополяризовані молекули кисню мають низьку розчинність у поляризованій воді.

Довжина хімічного зв'язку в молекулі O_2 становить 120,7 пм, що істотно менше за довжину одинарного ковалентного зв'язку $\text{O}-\text{O}$. Наприклад, у молекулі $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ вона становить 149 пм. Згідно з цим енергія зв'язку в молекулі O_2 велика і становить 494 кДж/моль, що значно перевищує енергію одинарного зв'язку $\text{O}-\text{O}$ (в молекулі $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ вона становить 210 кДж/моль). Цим пояснюють той факт, що гемолітична дисоціація молекул кисню на атоми розпочинається лише за температури понад 1500°C . Вона може відбуватися також у разі вбирання ультрафіолетового випромінювання (фотоліз). Тому біля земної поверхні кисень в атмосфері перебуває у молекулярному стані O_2 , а вище за 100 км основною формою існування кисню стає атомарний. Молекули O_2 розщеплюються тут на атоми під впливом ультрафіолетового випромінювання Сонця.

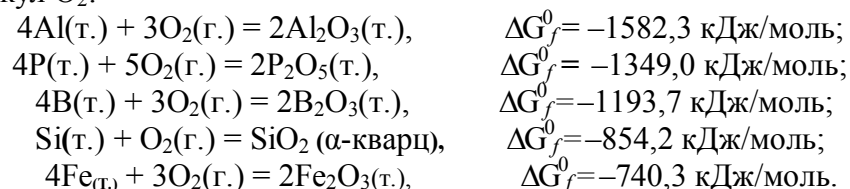
Молекула кисню парамагнітна, наявність парамагнетизму відповідає розміщенню на молекулярній орбіталі двох неспарених електронів. Внаслідок парамагнетизму рідкий і твердий кисень притягується магнітним полем. Утворення хімічних зв'язків у молекулі O_2 та деякі її властивості пояснює метод молекулярних орбіталей. Так, мала довжина зв'язку між атомами $\text{O}-\text{O}$ та висока його енергія зумовлені тим, що кратність зв'язку в молекулі кисню O_2 дорівнює 2.

Парамагнітні властивості молекули O_2 спричинені наявністю двох неспарених електронів, які, за правилом Хунда, займають дві окремі вироджені розпушувальні молекулярні орбіталі. Атом кисню порівняно з молекулою має більшу енергію іонізації (відповідно 1313 і 1165 кДж/моль), оскільки у разі іонізації молекули O_2 електрон відщеплюється з енергетично вищої (ніж атомні) розпушувальної молекулярної орбіталі. Утворення молекулярних іонів O_2^+ , O_2^- та O_2^{2-} можливе тому, що число зв'язувальних електронів перевищує число розпушувальних (кратність зв'язку більша за нуль).

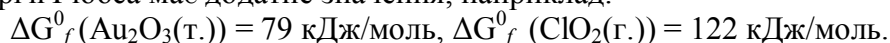
На Землі виявлено три стабільні нукліди оксигену. Штучно одержано три радіоактивні нукліди оксигену, період піврозпаду яких не

перевищує десятків секунд. Кисень має алотропну модифікацію – озон O₃.

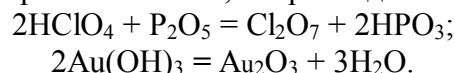
Кисень характеризується високою хімічною активністю і належить до типових окисників. Він реагує з більшістю простих речовин, найчастіше утворюючи оксиди, в яких має ступінь окиснення –2. Такі реакції зазвичай відбуваються з досить великою швидкістю лише за підвищених температур, оскільки потребують активації молекул O₂:



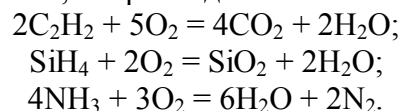
Великі від'ємні значення стандартної енергії Гіббса утворення багатьох оксидів свідчать про значну спорідненість цих елементів до кисню. Кисень безпосередньо не окиснює лише благородні гази, деякі метали (золото, платину) та галогени. Для таких систем зміна енергії Гіббса має додатне значення, наприклад:



Проте оксиди цих елементів, за винятком гелію, неону та аргону, можна одержати непрямим шляхом, наприклад:



Оксиди можуть утворюватися не лише під час окиснення киснем простих речовин. Багато складних речовин за певних умов також взаємодіє з киснем. При цьому утворюються оксиди елементів, а іноді й оксиди, і прості речовини, наприклад:



Здебільшого реакції окиснення відбуваються з достатньою швидкістю лише за підвищеної температури, оскільки потрібна деяка енергія для активації молекул O₂.

Якщо окиснення речовин відбувається енергійно, з виділенням великої кількості теплоти і світла, то такі процеси називають горінням. Вони відбуваються, як правило, за умови надлишку повітря або чистого кисню і завершуються утворенням кінцевих продуктів окиснення (CO₂, H₂O, SO₂, P₂O₅, N₂ тощо). Наприклад, під час горіння ацетилену в середовищі кисню температура полум'я досягає 3200 °С.

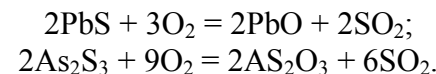
Відносно повільні реакції окиснення залежно від характеру речовини називають іржавінням (окиснення металів), тлінням (окиснення органічних решток), а найчастіше просто окисненням.

Майже 90 % кисню, що потрапляє в організм людини, використовується під час дихання як акцептор електронів. Енергію, що виділяється в разі окиснення різних субстратів молекулярним киснем, організм використовує для синтезу життєво необхідного аденозинтрифосфату (АТФ). М'яке окиснення молекулярним киснем різних субстратів у живих організмах є основним джерелом енергії для забезпечення перебігу процесів життєдіяльності.

Про значну окиснювальну здатність кисню у водних розчинах свідчить високе значення стандартного електродного потенціалу його відновлення до води:



Для пірометалургійних способів добування металів та деяких неметалів широко використовують процес окиснювального випалювання природних сульфідних мінералів з метою їх переведення у відповідні оксиди (далі оксиди відновлюють до простих речовин), наприклад:



Класифікацію основних типів неорганічних сполук кисню за ступенями його окиснення подано нижче:

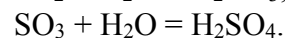
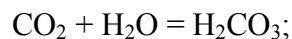
+2	OF ₂
+1	O ₂ F ₂
0	O ₂
+1/2(O ₂ ⁺)	O ₂ [PtF ₆]
-1/2(O ₂ ⁻)	KO ₂ , RbO ₂ , CsO ₂
-1(O ₂ ²⁻)	H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂ , BaO ₂
-2	H ₂ O, SO ₃ , H ₂ SO ₄ , NaOH, Na ₂ SO ₄

Утворення одноатомних багатозарядних аніонів типу Eⁿ⁻ енергетично не вигідне. З цієї причини не існує сполук, до складу яких входять вільні іони O²⁻. Навіть у кристалічних оксидах найактивніших металів (Na₂O, CaO тощо) ефективний негативний заряд атома кисню істотно менший за –2.

В оксидах неметалів різниця між електронегативностями атомів кисню і неметалу невелика, тому хімічний зв'язок у них ковалентний

полярний. Більшість таких сполук за звичайних умов – гази, леткі рідини або легкоплавкі тверді речовини. Наприклад, температури плавлення деяких типових оксидів неметалів становлять: $t_{пл}(\text{SO}_2) = -75^\circ\text{C}$, $t_{пл}(\text{CO}_2) = -56,5^\circ\text{C}$ (при $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$), $t_{пл}(\text{ClO}_2) = -121^\circ\text{C}$, $t_{цвбл}(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 35^\circ\text{C}$. Це пояснюється тим, що вони в твердому стані утворюють, як правило, молекулярні кристалічні ґратки зі слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Навпаки, оксиди з полімерними структурами значно міцніші і більш тугоплавкі. До таких речовин належить, наприклад, SiO_2 . Він має полімерну структуру, в якій кожен атом силіцію сполучений з чотирма атомами кисню (відбувається sp^3 -гібридизація валентних орбіталей атомів силіцію) й утворює тетраедр, а кожен атом кисню, у свою чергу, сполучений з двома атомами силіцію. Внаслідок цього полімерний SiO_2 на відміну від мономерного CO_2 за звичайних умов хімічно неактивний і має високу температуру плавлення (1700°C). В оксидах неметалів валентні орбіталі атомів кисню найчастіше перебувають у стані sp^3 -гібридизації.

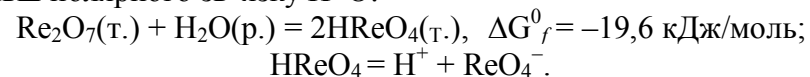
Оксиди неметалів за хімічною природою кислотні. Більшість із них розчиняється у воді з утворенням відповідних кислот, тому їх називають ангідридами кислот:



Оксиди найактивніших металів мають переважно іонний зв'язок і за хімічною природою основні. До найтипівіших з них належать оксиди лужних і лужноземельних металів. Їм відповідають гідроксиди, які є сильними основами.

У міру зростання ступеня окиснення металу збільшується частка ковалентності в його хімічному зв'язку з киснем. Такі оксиди з іонно-ковалентним зв'язком амфотерні: їм відповідають амфотерні гідроксиди, здатні дисоціювати за типом слабких основ за місцем зв'язку $\text{Me}-\text{OH}$ і за типом слабких: кислот – за місцем зв'язку $\text{MeO}-\text{H}$. До таких оксидів належать переважно оксиди металів, які мають відносно невелику електронегативність, наприклад Al_2O_3 , Cr_2O_3 , PbO , ZnO , Fe_2O_3 тощо. Залежно від умов вони виявляють властивості основних або кислотних оксидів. Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють (не розчиняються), але можуть реагувати як з кислотами, так і з лугами, а під час нагрівання – з основними та кислотними оксидами з утворенням солей.

Оксиди металів (d-елементів) з високими ступенями окиснення мають ковалентний характер зв'язків між атомами в молекулах (CrO_3 , Mn_2O_7 , Re_2O_7 , OsO_4 тощо). Частина з них розчиняється у воді з утворенням гідратів, які дисоціюють за типом кислот за місцем найбільш полярного зв'язку $\text{H}-\text{O}$:



Перелічені оксиди мають кислотну природу і також належать до ангідридів кислот. Перехідні елементи здатні утворювати нестехіометричні оксиди. Їхні кристалічні ґратки складаються зі щільно упакованих іонів оксиду, а частина пустот такої структури заповнена іонами металу, наприклад FeO_{1-x} ($x = 0,05-0,10$). Існують також нестехіометричні оксиди, у кристалічних ґратках яких пустоти заповнені надлишковим, тобто надстехіометричним киснем, наприклад UO_{2+x} ($x = 0,00-0,30$).

На початкових стадіях реакцій металів з киснем можуть утворюватися субоксиди – сполуки з металічним зв'язком. Вони є продуктом вкорінення атомів кисню в кристалічні ґратки металів, наприклад Ti_6O , Ti_3O .

У процесі хімічних перетворень молекула O_2 може віддавати або приєднувати електрони й утворювати молекулярні іони O_2^+ , O_2^- або O_2^{2-} . Оскільки в них сполучені між собою два атоми кисню, то їх називають сполуками пероксидного типу. Деякі характеристики цих сполук наведено нижче:

Характеристика	Молекулярний іон			
	O_2^{2+}	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Кратність зв'язку	2,5	2	1,5	1
Довжина зв'язку, пм	112	120,7	132	149
Енергія зв'язку, кДж/моль	642	494	394	210
Магнітні властивості	Парамагнітні			Діамагнітні

Віддаючи один електрон з π_{p2p} -молекулярної орбіталі, молекула кисню перетворюється на іон O_2^+ , який називають діоксогеніл-іоном. Реалізація процесу $= \text{O}_2^+ + 1\text{e}^-$ потребує значних витрат енергії ($\text{IO}_2 = \text{O}_2^+ = 1165 \text{ кДж/моль}$ у розрахунку на одну молекулу), тому можлива лише за умови застосування дуже сильних окисників, зокрема платина (VI) фториду PtF_6 . Внаслідок перебігу цієї реакції утворюється діоксогеніл

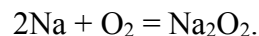
гексафтороплатинат (V) $O_2[PtF_6]$. Синтез діоксигенілових солей можна реалізувати нагріванням за температури 150–500 °C суміші кисню, фтору та порошку відповідного елемента:



Похідні іона O_2^+ парамагнітні, що зумовлено наявністю одного неспареного електрона на його $\pi_p 2p$ -молекулярній орбіталі. Як видно з наведених вище даних, міжядерна відстань у катіоні O_2^+ менша, а кратність зв'язку більша, ніж у молекулі O_2 .

Приєднуючи один електрон на $\pi_p 2p$ -молекулярну орбіталь, кисень утворює молекулярний іон O_2^- , який називають надпероксид-іоном, а його сполуки – надпероксидами. Процес $O_2 + 1e^- = O_2^-$ супроводжується виділенням енергії (48,1 кДж/моль у розрахунку на одну молекулу) і зумовлює зменшення кратності зв'язку до 1,5 (на розпушувальних $\pi_p 2p$ -молекулярних орбіталях до двох неспарених електронів молекули O_2 додається третій електрон). Як зазначалося вище, надпероксиди можна добути безпосередньо з простих речовин для найактивніших відновників – лужних металів підгрупи калію (K, Rb, Cs). Такі сполуки мають парамагнітні властивості, що згідно з методом молекулярних орбіталей зумовлено наявністю одного неспареного електрона на $\pi_p 2p$ -молекулярній орбіталі кисню.

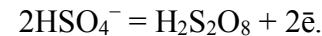
Молекула O_2 може приєднувати два електрони з утворенням пероксид-іона O_2^{2-} , похідні якого називають пероксидами. Цей процес потребує витрати енергії (160 кДж/моль). Додаткові електрони розміщуються на $\pi_p 2p$ -молекулярній орбіталі. При цьому кратність зв'язку знижується до 1, тому порівняно з надпероксид-іоном O_2^- (кратність зв'язку 1,5) й особливо з молекулою кисню O_2 (кратність зв'язку 2) енергія дисоціації пероксид-іонів істотно менша, а відстань між атомами кисню більша. У молекулах пероксидів атоми кисню сполучені між собою простим двоелектронним σ -зв'язком $(O-O)^{2-}$. Відсутність неспарених електронів визначає діамagnetизм пероксидів. Вони утворюються під час окиснення киснем деяких активних металів, наприклад:



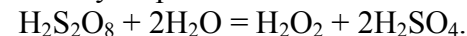
Пероксиди та надпероксиди – сильні окисники. При контакті з ними багато органічних речовин займаються. Натрій пероксид Na_2O_2 є ефективним реагентом для вибілювання тканин, бавовни, шовку, паперу тощо.

Гідроген пероксид є однією з найважливіших сполук кисню. У промисловості його добувають електрохімічними та хімічними

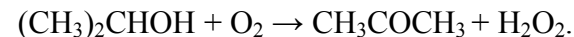
способами. Для електрохімічного добування H_2O_2 використовують розчини сульфатної кислоти або її солей (зокрема, $(NH_4)_2SO_4$). У цьому разі електролізу піддають 50 %-й розчин H_2SO_4 за високої густини струму та охолодження. За таких умов на платиновому аноді окиснюються гідросульфат-іони до пероксодисульфатної кислоти $H_2S_2O_8$:



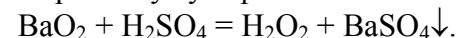
Слабке нагрівання розчину $H_2S_2O_8$ сприяє перебігу процесу гідролізу, внаслідок чого утворюється H_2O_2 :



Хімічні методи добування H_2O_2 ґрунтуються на окисненні киснем органічних сполук, наприклад таких, як алкільні похідні антрагідрокінону та ізопропіловий спирт. У разі каталітичного окиснення ізопропанолу утворюється H_2O_2 , а також; другий цінний продукт – ацетон:



Гідроген пероксид легко утворюється з барій пероксиду під дією на нього розбавленого розчину сульфатної кислоти:



Осад нерозчинного у воді $BaSO_4$ повністю відокремлюється від розчину H_2O_2 звичайним фільтруванням.

У промисловості добувають гідроген пероксид концентрацією, яка не перевищує 60 %, оскільки більш концентровані його розчини вибухонебезпечні при транспортуванні. 30 %-й стабілізований розчин H_2O_2 називають пергідролем. Для медичних цілей застосовують 3 %-й розчин H_2O_2 . Щорічне світове виробництво гідроген пероксиду становить 0,5 млн тонн. Гідроген пероксид у невеликих кількостях завжди утворюється в природі під час грозових розрядів, під час атмосферної корозії металів, повільного окиснення органічних та неорганічних речовин. Взагалі окиснення багатьох речовин проходить через стадію утворення нестійких проміжних пероксидних сполук, які в разі перетворення на кінцеві продукти можуть виділяти гідроген пероксид. У концентрації до кількох відсотків його можна добути взаємодією атомарного водню (у момент виділення) з молекулярним киснем. H_2O_2 утворюється під дією тихого електричного розряду на вологу суміш водню з киснем та ультрафіолетового опромінення або озону – на воду. Гідроген пероксид високого ступеня чистоти та його розчини за звичайних умов досить стійкі й можуть зберігатися протягом

тривалого часу, але під час нагрівання, в разі ультрафіолетового опромінення, а також за наявності іонів перехідних металів H_2O_2 інтенсивно розкладається з виділенням кисню. Чистий H_2O_2 та його концентровані розчини розкладаються бурхливо, часом з вибухом.

Розклад H_2O_2 каталізують MnO_2 , високодисперсні Pt , Ag , іони багатьох d-елементів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} тощо), OH^- . У крові, а також у деяких рідинах організмів людини і тварин та соках рослин міститься специфічний фермент каталаза, який розщеплює H_2O_2 . Активним компонентом каталази є залізо, зв'язане зі складними органічними молекулами. Одна молекула каталази за кімнатної температури розщеплює близько 100 тис. молекул H_2O_2 за 1 с.

Для запобігання розщепленню H_2O_2 до його розчину додають стабілізатори (звичайно фосфати натрію), які зв'язують шкідливі іони металів і тим самим гальмують небажаний процес. Їх зберігають у прохолодному місці у темних посудинах. При цьому слід мати на увазі, що луги, навіть у кількостях, що вилуговуються зі звичайного скла, істотно прискорюють розщеплення молекул H_2O_2 .

Молекула H_2O_2 нелінійна, два зв'язки $\text{O}-\text{H}$ розміщені у двох площинах під кутом 120° . Внаслідок несиметричного розміщення зв'язків $\text{O}-\text{H}$ молекула H_2O_2 дуже полярна, електричний момент її диполя становить $\mu = 0,7 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, що перевищує полярність води ($\mu = 0,61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Наявність неподілених електронних пар у атомів кисню створює можливість донорно-акцепторної взаємодії. Так, подібно до води, гідроген пероксид може входити до складу кристалічних речовин, наприклад $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рідкий і твердий гідроген пероксид, а також його розчини у воді характеризуються наявністю стійких водневих зв'язків, які спричиняють асоціацію молекул. Тому за звичайних умов чистий гідроген пероксид – сиропоподібна в'язка блідо-блакитна рідина без запаху, яка майже в 1,5 раза важча за воду (її густина становить $1,44 \text{ г/см}^3$ за температури 25°C і $1,47 \text{ г/см}^3$ – за 0°C). Тиск пари H_2O_2 нижчий за тиск пари води (за однакової температури), тому температура кипіння гідроген пероксиду вища і становить $150,2^\circ\text{C}$. На цій властивості ґрунтується відокремлення H_2O_2 від води шляхом фракційної перегонки. Слід також зазначити, що температуру кипіння H_2O_2 за атмосферного тиску безпосередньо визначити неможливо, оскільки вже за температури 90°C він починає розкладатися. Твердий H_2O_2 має температуру плавлення $-0,43^\circ\text{C}$, його густина становить $1,71 \text{ г/см}^3$.

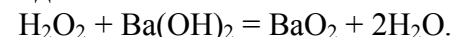
Гідроген пероксид змішується з водою у будь-яких співвідношеннях завдяки виникненню нових водневих зв'язків. Він розчиняється також в ефірі, яким його можна екстрагувати із суміші з водою. З водних розчинів гідроген пероксид виділяється у вигляді нестійкого кристалогідрату $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, температура плавлення якого становить -52°C .

Діелектрична проникність чистого H_2O_2 за температури 25°C становить 93, а його 65 %-го водного розчину – 120, тому чистий H_2O_2 та його водні розчини є чудовими іонізуючими розчинниками, які подібно до води добре розчиняють речовини з полярними та іонними зв'язками. Однак використання таких розчинників обмежене недостатньою стійкістю H_2O_2 .

У водних розчинах гідроген пероксид є слабкою кислотою:



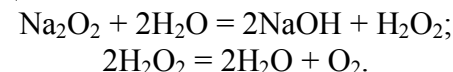
але сильнішою за воду. Під час взаємодії його розчинів з лугами можна виділити відповідні пероксиди металів, які належать до класу солей (а не оксидів), наприклад:



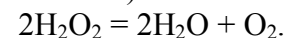
На відміну від нормальних оксидів, які з кислотами утворюють сіль і воду, пероксиди в подібних реакціях дають сіль і гідроген пероксид, наприклад:



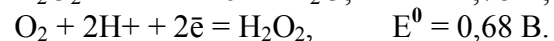
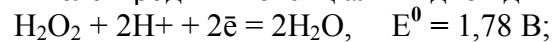
Пероксиди металів як солі слабкої кислоти у водному розчині нестійкі. Це зумовлено їх сильним гідролізом та розкладом H_2O_2 у лужному середовищі:



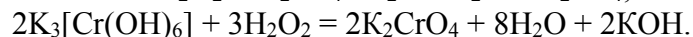
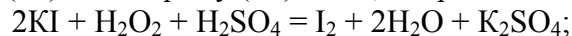
Зв'язок між атомами кисню $\text{HO}-\text{OH}$ слабкий, що може бути пояснено взаємним електростатичним відштовхуванням неподілених пар електронів двох сполучених між собою атомів кисню. Він майже втричі слабший за зв'язок $\text{O}-\text{H}$, тому для гідроген пероксиду особливо властиві реакції, які супроводжуються руйнуванням зв'язку $\text{HO}-\text{OH}$ з утворенням сполук кисню з характерним для нього ступенем окиснення -2 або 0 . Тобто для H_2O_2 найхарактерніші окисно-відновні реакції. Прикладом може бути характерна для гідроген пероксиду реакція розкладу за типом диспропорціювання (окисно-відновна реакція самоокиснення – самовідновлення):



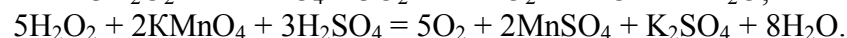
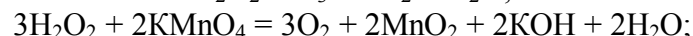
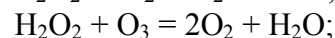
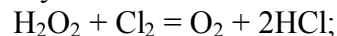
Отже, H_2O_2 здатний виявляти властивості як окисника, так і відновника, що властиво сполукам з проміжними ступенями окиснення елементів. Окисна та відновна активності H_2O_2 характеризуються такими значеннями електродних потенціалів відповідних перетворень:



Порівняння цих електродних потенціалів свідчить про те, що окиснювальна здатність H_2O_2 ($E^0 = 1,78 \text{ В}$) виражена значно сильніше, ніж відновна ($E^0 = 0,68 \text{ В}$). Справді, пероксиди – сильні окисники. Вони легко окиснюють йодиди до вільного йоду, нітриту – до нітратів, сполуки хрому (III) — до хрому (VI) тощо, наприклад:



Лише під час взаємодії із сильними окисниками H_2O_2 виявляє відновні властивості, продуктом його окиснення є кисень; наприклад:

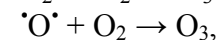
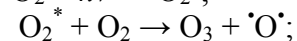
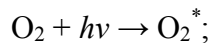


Останню реакцію використовують у хімічному аналізі для кількісного визначення гідроген пероксиду.

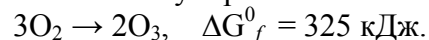
Озон O_3 – алотропна модифікація кисню. Він утворюється з газоподібного кисню під дією на нього тихого електричного розряду або ультрафіолетового випромінювання. Для штучного добування O_3 використовують озонатори. Тихий розряд проходить у просторі між стінками внутрішньої та зовнішньої скляних посудин. Кисень, який виходить з озонатора, містить кілька відсотків озону (до 10%).

Озон також утворюється під час обробки молекулярного кисню потоком електронів, протонів, короткохвильового випромінювання, тобто за рахунок радіо- та фотохімічних реакцій.

Ланцюгову реакцію утворення озону з кисню можна подати схемою:



або сумарно



У приземній атмосфері концентрація озону дуже мала і становить 10^{-7} – 10^{-6} %. У стратосфері на висоті 18–50 км земна куля оточена

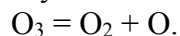
тонким шаром озону, максимальна його кількість скупчена на висоті 20–30 км. Загальна площа атмосферного озонового шару становить 500 млн км^2 , а його маса дорівнює $3 \cdot 10^9 \text{ т}$. У земній атмосфері озон утворюється під час грозових розрядів, а у верхніх її шарах – під дією ультрафіолетового випромінювання. Географія озону дуже динамічна, на неї впливають повітряні течії – вітри атмосфери. Антициклони зменшують, а циклони збільшують кількість O_3 у стратосфері. Вільний стратосферний озон відіграє дуже важливу роль у природі. Озоновий шар затримує небезпечне для живих істот жорстке короткохвильове сонячне випромінювання. Практична діяльність людини дуже часто призводить до руйнування озонового шару. Серед речовин, які руйнують стратосферний озон, найбільш небезпечним є хлор. Одна молекула хлору здатна знищити до 100 тис. молекул O_3 (для порівняння: 1 молекула NO руйнує лише 10 молекул O_3). Розрахунками із застосуванням математичного моделювання доведено, що один запуск космічного корабля багаторазового використання "Шаттл" (США) спричинює руйнування 0,3 % загальної кількості озону земної атмосфери.

Озон – отруйний газ синього кольору з різким характерним запахом ($t_{\text{кип}} = -110^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -192,7^\circ\text{C}$). Рідкий озон має темно- синє забарвлення, твердий – чорне. Молекула O_3 діаманітна, має кутову будову, що зумовлює її полярність ($\mu = 0,17 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$). Крім того, порівняно з киснем вона має більшу поляризованість внаслідок більшого розміру молекули. Енергія міжмолекулярної взаємодії O_3 у конденсованих станах перевищує цю величину для молекул O_2 .

Довжина зв'язку між атомами кисню (128 пм) проміжна порівняно з одинарним (149 пм) та подвійним (121 пм) зв'язками, тому вважають, що порядок зв'язків у молекулі O_3 дорівнює 1,5. Величина валентного кута ($116,5^\circ$) вказує на sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей центрального атома кисню. Наведені дані свідчать про наявність у молекулі O_3 делокалізованого трицентрового π -зв'язку.

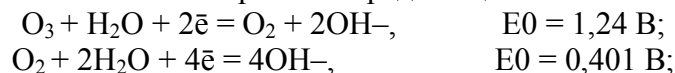
При цьому центральний sp^2 -гібридизований атом кисню утворює два σ -зв'язки з крайніми атомами, а його негібридизована $2p_z$ -орбіталь, яка розміщена під прямим кутом до площини трьох атомів, та аналогічно спрямовані $2p_z$ -орбіталі крайніх атомів кисню утворюють трицентровий нелокалізований π -зв'язок.

Озон – ендотермічна сполука ($\Delta H_{298}^0 = 142,3$ кДж/моль, $\Delta G_{f, 298}^0 = 162,7$ кДж/моль). Він легко розкладається з утворенням вільних атомів кисню, що зумовлює його високу окиснювальну здатність:

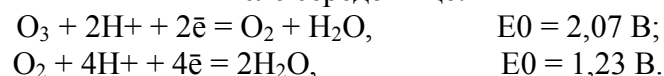


Про значно більшу хімічну активність O_3 порівняно з O_2 свідчать стандартні електродні потенціали озону у водних розчинах:

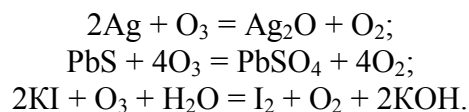
нейтральне середовище:



кисле середовище:

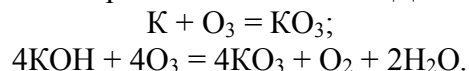


Озон легко окиснює різноманітні сполуки з утворенням іона O^{2-} та молекули O_2 :



Останню реакцію використовують для виявлення та кількісного визначення озону.

Іноді продуктами реакцій за участю озону є озоніди (спорідненість O_3 до електрона становить 180 кДж/моль), наприклад:



Такі сполуки вміщують молекулярний іон O_3^- . На відміну від озону O_3 іон O_3^- має неспарений електрон, який зумовлює його парамагнетизм. Озоніди лужних металів мають червоне забарвлення, вони дуже сильні окисники.

Кисень є ефективним окисником, який дуже широко використовують на виробництві та в лабораторній практиці. Його застосовують при добуванні чавуну і сталі, у виробництві нітратної та сульфатної кислот, для окиснення сульфідних руд, у реакціях з різними видами пального, для підземної газифікації вугілля тощо. Найчастіше використовують кисень повітря, хоча більша інтенсифікація багатьох, і насамперед металургійних, процесів забезпечується за умови використання повітря, збагаченого киснем. Більш як половину загальної кількості кисню, який видобувають, використовують у чорній металургії для прискорення процесу виплавляння чавуну і сталі. Крім того, кисень широко застосовують у медичній практиці.

У суміші з ацетиленом кисень використовують для зварювання та різання металів (температура полум'я становить близько 3200 °С). Спалювання природного газу в кисні застосовують для плавлення кварцу та інших тугоплавких речовин. Рідкий кисень використовують як окисник ракетного палива. Його суміші з горючими матеріалами (порошком вугілля, олією тощо) є основою сильних вибухових сумішей (окисиліквітів). Кисневмісні сполуки є важливими вихідними речовинами під час добування багатьох металів, їх також застосовують як вогнетриви, компоненти сумішей тощо.

Розчини гідрогенпероксиду використовують, в основному, як окисники під час вибілювання тканин, дезінфекції, приготування та консервування продуктів. Так, для вибілювання різних матеріалів у вигляді дуже розбавлених розчинів (0,1—1 % H_2O_2) використовують більш як половину гідроген пероксиду, що виробляється. Важлива перевага гідрогенпероксиду порівняно з іншими окисниками полягає в тому, що сам матеріал під час такої обробки майже не руйнується. З цієї самої причини дуже розбавлені розчини H_2O_2 використовують у медицині як антисептики.

Гідрогенпероксид також застосовують як окисник у хімічних виробництвах, зокрема для добування багатьох пероксидних сполук, ініціювання процесів полімеризації тощо. Практичне використання озону ґрунтується на його сильній окиснювальній і стерилізаційній дії. Під його впливом гинуть не лише бактерії, а й грибові утворення та віруси, тому він широко застосовується для обробки питної води, дезінфекції повітря, усунення неприємних запахів у приміщеннях тощо. Спалювання речовин у середовищі озону дає змогу різко прискорити процеси і досягти підвищених температур.

Контрольні питання і задачі

1. Запропонувати схему (хімічний посуд та реагенти) для добування кисню.
2. Як зміниться швидкість реакції $2NO$ (г.) + O_2 (г.) = $2NO_2$ (г.), якщо збільшити концентрації NO вдвічі, концентрацію O_2 втричі, та одночасно підвищити тиск вдвічі?
3. Внаслідок термічного розкладання 6,62 г нітрату важкого металу виділилося 1,12 л (н.у.) суміші Нітроген (IV) оксиду та кисню. Визначити молекулярну формулу нітрату металу.
4. Яку масу чадного газу можна добути із кисню, що знаходиться в балоні ємністю 24 л під тиском 735 мм.рт.ст. при температурі 35 °С?

5. Під час газових розрядів у повітрі утворюється озон (O_3). Визначити об'єм кисню (н.у.), з якого утворюється 3 молі озону.
6. Яка з природних сполук містить найбільше кисню (в %)? В якій із штучно добутих сполук процентний вміст кисню ще більший?
7. Кисень призначений для зварювання й різання металів, не повинен містити вологи. Чи можна для висушування кисню застосувати: а) зневоднений мідний купорос; б) кальцію оксид; в) Купрум (II) оксид? Дайте обґрунтовану відповідь.
8. Як зв'язані між собою атоми кисню: а) в пероксиді водню; б) у кисні?
9. Склану кулю спочатку зважили з киснем, а потім при тій самій температурі і тому самому тиску – з озонованим киснем. Різниця в масі була 0,21 г. Скільки озону містилося в озонованому кисні?

СУЛЬФУР

Серед р-елементів VI групи після Оксигену найбільше значення має Сульфур. Самородна сірка трапляється у природі великими покладами, тому вона відома з найдавніших часів і згадується ще в творах Гомера. В уявленнях алхіміків сірка відігравала велику роль, оскільки вважалася втіленням одного з "основних начал" природи – горючості. Сульфур – відносно поширений елемент на Землі, його вміст становить $3 \cdot 10^{-2} \%$ (мол.) або $5 \cdot 10^{-2} \%$ (мас.).

Форми природних сполук Сульфур дуже різноманітні. Він трапляється у вільному стані (самородна сірка), але основна його маса зосереджена у вигляді мінералів, які належать до двох основних груп – сульфідних та сульфатних. У першу з них входять залізний колчедан (пірит) FeS_2 , свинцевий блиск (галеніт) PbS , цинкова обманка (сфалерит) ZnS , кіновар HgS та багато інших. У другу – гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангідрит $CaSO_4$, глауберова сіль (мірабіліт) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, барит $BaSO_4$, гірка сіль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ тощо. Сполуки Сульфору містяться також у горючих копалинах, зокрема у нафті, домішки сірководню – у природному газі, сульфати – у морській воді.

Сульфур входить до складу біологічних тканин усіх рослин і тварин. У рослинах Сульфур нагромаджується переважно в насінні та листках. Наприклад, капуста містить близько 0,8 % Сульфору (у перерахунку на суху речовину). У тварин особливо великий вміст Сульфору у шерсті (до 4 %), кігтях, рогах і ратицях (копитах). Сульфур входить до складу білків у формі амінокислот – цистеїну ($HSCH_2CH(NH_2)COOH$), цистину ($SCH_2CH(NH_2)COOH$)₂, та метіоніну

($CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$). Специфічні запахи часнику, гірчиці, цибулі та капусти зумовлені наявністю органічних сполук Сульфуру.

У промисловості сірку добувають, переважно з родовищ самородної сірки за методом Фраша. Процес ґрунтується на легкоплавкості сірки та її відносно невеликій питомій густині.

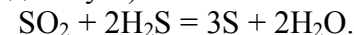
Зміст методу полягає в тому, що під землю по трубах нагнітають перегріту водяну пару (170 °C) та стиснене повітря. Розплавлена сірка збирається у заглибленні під трубами, а гаряче повітря, яке нагнітається у свердловину, спінює її і виносить на поверхню. Сучасні технології добування дають змогу одержувати сірку зі ступенем чистоти до 99,5 %, вона придатна для подальшого безпосереднього використання.

Добута з природних родовищ сірка зазвичай містить невеликі кількості домішок. Для очищення її дистилують (переганяють) у спеціальних рафінувальних печах. Вихідну технічну сірку підігрівують до кипіння. Її пара надходить до камери, де швидко, охолоджується й осідає на стінках у вигляді дрібного пилу ("сірчаний цвіт"). Якщо камера нагріта до температури понад 120 °C, то утворюється рідка сірка, яка згодом твердне. Така переплавлена сірка надходить у продаж під назвою "черешкова сірка".

Джерелом сірки є також пірит. Під час його нагрівання без доступу повітря реакція розкладу відбувається за схемою:



Сірку добувають також із промислових та природного газів, які містять H_2S і SO_2 (метод Клауса):



Ця реакція відбувається із задовільною швидкістю за наявності слідів води.

Для Сульфуру, на відміну від Оксигену, характерне утворення гомоланцюгів. Два σ -зв'язки, які утворює кожний атом Сульфуру у цьому ланцюгу, міцніші та енергетично вигідніші (загальна енергія двох σ -зв'язків дорівнює 2·260 кДж/моль), ніж подвійний зв'язок у молекулі S_2 (420 кДж/моль).

Для Оксигену, навпаки, подвійний зв'язок у молекулі O_2 міцніший (енергія зв'язку становить 494 кДж/моль), ніж два окремих σ -зв'язки у гомоланцюгу $O-O-O$ (2·210 кДж/моль). Це можна пояснити тим, що радіус атома Сульфуру більший за радіус атома Оксигену, і атом Сульфуру має вільну d-орбіталь, тому фактор електростатичного взаємного відштовхування неподілених (незв'язуючих) електронних пар

виявляється тут значно слабшим, що в свою чергу збільшує ефективність перекривання орбіталей атома Сульфуру в разі утворення одинарних σ -зв'язків.

Найбільш стійкою та поширеною формою простої речовини сірки є молекула S_8 . Валентний кут становить 108° , що вказує на sp^3 -гібридацію валентних орбіталей атомів Сульфуру.

Сірка утворює декілька алотропних, кристалічних модифікацій. За звичайних умов молекули S_8 утворюють ромбічну, або так звану α -сірку. Це тверда речовина жовтого кольору ($t_{пл} = 112,8^\circ C$ в разі швидкого нагрівання) щільністю $2,07 \text{ г/см}^3$, не розчинна у воді, але добре розчиняється у сірковуглеці CS_2 . За температури $95,4^\circ C$ α -сірка переходить у моноклінну структуру (β -сірка), яка має блідо-жовтий колір ($t_{пл} = 119,3^\circ C$) і щільність $1,96 \text{ г/см}^3$. Обидві модифікації складаються з циклічних молекул S_8 у вузлах кристалічних ґраток, вони відрізняються лише взаємним розміщенням S_8 у кристалі. Взаємний перехід цих модифікацій відбувається не миттєво, а поступово, залежно від температури.

За температури $119,3^\circ C$ сірка плавиться з утворенням легкорухливої рідини солом'яного кольору. Рухливість рідкої сірки зумовлена тим, що між її неполярними молекулами S_8 діють тільки слабкі сили дисперсійної взаємодії, які мало перешкоджають взаємному переміщенню молекул одна відносно одної.

При подальшому нагріванні (до температури близько $160^\circ C$) рідина темніє і поступово перетворюється на темно-коричневу смолисту масу. Її в'язкість істотно зростає, наприклад за температури $190^\circ C$ в'язкість рідкої сірки приблизно у 9000 разів більша, ніж за температури $160^\circ C$. Зі схеми можна бачити, що максимальна в'язкість сірки досягається при температурі $187^\circ C$:

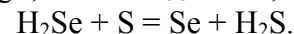
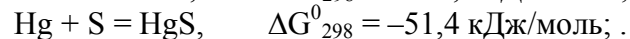
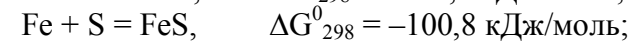
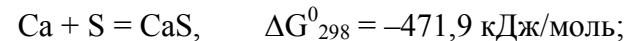
Ці аномальні зміни зумовлені тим, що за температур понад $160^\circ C$ циклічні молекули сірки S_8 починають розмикатися й утворювати довгі ланцюги. Такі довгезелісні молекули переплітаються між собою і рідина стає дуже в'язкою. У разі подальшого зростання температури (понад $200^\circ C$) в'язкість розплаву сірки зменшується і за температури понад $300^\circ C$ сірка, залишаючись темно-коричневою рідиною, знову стає легкорухливою. Це зумовлено швидким термічним руйнуванням великих ланцюгових макромолекул з поступовим утворенням коротших.

Сірка починає кипіти за температури $444,6^\circ C$. У паровій фазі встановлюється рівновага між молекулами S_8 , S_6 , S_4 та S_2 , причому перехід від S_8 до S_2 – процес ендотермічний, тому в міру підвищення температури нагрівання рівновага, згідно з принципом Ле Шательє, все більше зміщується вправо, що спричинює зміну забарвлення пари сірки від жовтогарячого-жовтого до солом'яно-жовтого кольору. Пара киплячої сірки вміщує (за об'ємом) близько 59 % S_8 , 34 % S_6 , 4% S_4 і 3 % S_2 . За температури $\sim 900^\circ C$ сірка повністю складається практично з молекул S_2 . За електронною будовою молекула S_2 подібна до молекули O_2 . Два неспарених електрони на розпушувальних $\pi_{розп} 3p$ -молекулярних орбіталях (у кисню на $\pi_{розп} 2p$ -орбіталях) визначають парамагнетизм молекули (всі інші форми існування елементарної сірки діамagnetні). Довжина зв'язку у молекулі S_2 дорівнює 189 пм, а енергія цього зв'язку – 420 кДж/моль. За температури понад $1500^\circ C$ починається дисоціація молекул S_2 на атоми.

Існує ще одна алотропна модифікація сірки, яка має назву пластичної сірки. Її молекули є макромолекулами S_n , які містять багато тисяч атомів. Одержати її можна, якщо вилити розплавлену сірку у холодну воду. Це речовина коричневого кольору, дуже еластична. Вона здатна розтягуватися в десять разів відносно початкової довжини, а після зняття прикладеної сили розтягування повертається майже до початкового розміру.

У природних сполуках Сульфур існує у вигляді чотирьох нуклідів: ^{32}S (95,084 %), ^{33}S (0,74 %), ^{34}S (4,16 %), ^{36}S (0,016 %).

Сірка досить активний неметал. Вже за кімнатної температури вона здатна окиснювати більшість активних металів і ртуть, під час нагрівання – інші прості та складні сполуки. У цих реакціях утворюються сульфіді – бінарні сполуки Сульфуру, в яких він має ступінь окиснення -2 :



Порівняно з киснем сірка – слабкіший окисник. Про це свідчать менші від'ємні значення стандартних енергій Гіббса утворення сульфідів порівняно з відповідними оксидами, наприклад:

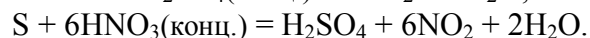
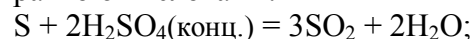


Для Сульфуру характерне утворення сполук, подібних до пероксидів, в яких він має ступінь окиснення –1.

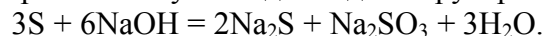
На відміну від кисню сірка здатна легко окиснюватися різними окисниками та набувати характерних для неї позитивних ступенів окиснення. Так, вона горить у повітрі:



Її можна окиснити під час нагрівання концентрованими сульфатною або нітратною кислотами:



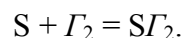
У гарячих розчинах лугів подібно до хлору сірка диспропорціює:



Сірка безпосередньо окиснюється всіма галогенами за винятком йоду. Під час фторування вона утворює гексафторид, в якому має вищий ступінь окиснення +6:



З хлором та бромом вона утворює сполуки, в яких має ступінь окиснення +2:

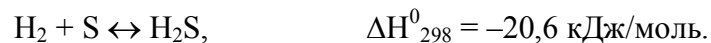


Ступінь окиснення +1 для сірки не характерний. Такі сполуки (наприклад, S_2Cl_2) дуже нестійкі і легко розкладаються.

Класифікація основних типів неорганічних сполук сірки за ступенями її окиснення подана нижче:

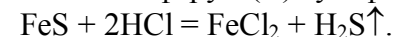
+6	$\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4$
+4	$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{SOCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_3$
+2	SCl_2
+1	S_2Cl_2
0	S_8
-1	$\text{H}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{S}_2$
-2	$\text{H}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{S}$

За звичайних умов сірка з воднем не реагує, під час нагрівання відбувається оборотна реакція утворення гідрогенсульфіду (сірководню):

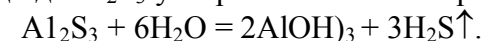


Оскільки ця реакція екзотермічна, то рівновага за температури 350 °С зміщена вправо, а з підвищенням температури – вліво.

У лабораторних умовах сірководень добувають дією розбавлених розчинів кислот на ферум (II) сульфід:



У разі використання технічного FeS сірководень зазвичай містить незначні домішки водневих сполук інших елементів – арсену AsH_3 , силіцію SiH_4 тощо. Тому малі кількості H_2S зручно добувати із алюміній сульфідом, який виготовляють із чистих алюмінію та сірки. У разі додавання води до Al_2S_3 утворюється чистий продукт:



У промисловості сірководень добувають як побічний продукт під час очищення нафти, природного та коксового газів.

Сірководень (гідроген сульфід) є ковалентною сполукою. Його, молекула має зігнуту будову з довжиною σ -зв'язків 133 пм та валентним кутом 92°, полярна ($\mu = 0,34 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

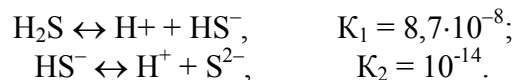
Порівняно з водою, будову молекули якої можна пояснити sp^3 -гібридизацією валентних орбіталей атома Оксигену ($\angle \text{HON} = 104,5^\circ$), розміщення зв'язків у молекулі сірководню зумовлене відсутністю гібридизації.

За звичайних умов сірководень H_2S – безбарвний газ ($t_{\text{пл}} = -85,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -60,75^\circ\text{C}$) з характерним неприємним запахом тухлих яєць (людина відчуває запах сірководню навіть тоді, коли 1 частина H_2S міститься у 100 000 частинах повітря).

Сірководень – сильна отрута. У разі вдихання великих його кількостей він реагує з гемоглобіном крові і паралізує дихальний нервовий центр, що призводить до смерті. В малих концентраціях він менш небезпечний, оскільки організм людини спроможний розкласти і знешкоджувати невеликі його кількості, які були увібрані за одиницю часу. Оскільки людина відчуває сірководень за запахом, коли його концентрація, а отже і токсичність, незначна, саме сильний запах може служити сигналом небезпеки.

Газоподібний (за звичайних умов) стан сірководню H_2S зумовлений тим, що на відміну від води його молекули практично не утворюють між собою водневих зв'язків. Останнім пояснюється також порівняно низька розчинність сірководню у воді: 3 об'єми H_2S розчиняються за звичайних умов в 1 об'ємі води. Утворюється розчин з концентрацією близько 0,1 моль/л (~ 0,45 % (мас.)), який називають сірководневою водою. Під час нагрівання розчинність сірководню H_2S закономірно зменшується.

Водний розчин сірководню H_2S є слабкою двохосновною кислотою:

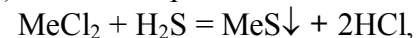


Середні (нормальні) солі сірководневої (сульфідної) кислоти називають сульфідами, наприклад Na_2S – натрій сульфід, CuS – купрум (II) сульфід; кислі солі – гідрогенсульфідами (гідросульфідами), наприклад NaHS – натрій гідрогенсульфід. Переважна більшість сульфідів практично не розчинна у воді. Розчинними є тільки сульфіди лужних металів та амонію, а також гідросульфіди, які відомі лише у розчинах. Сульфіди можна одержати різними способами. Основні з них ґрунтуються на взаємодії простих речовин та реакціях обміну.

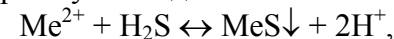
Як зазначалося вище, сірка під час нагрівання енергійно реагує з багатьма металами з утворенням сульфідів. Реакції часто супроводжуються виділенням великої кількості теплоти (наприклад, для LaS $\Delta H_{f, 298}^0 = -753,1$ кДж/моль, для Ce_2S_3 $\Delta H_{f, 298}^0 = -1257,2$ кДж/моль). У сульфідів різниця електронегативностей атомів металу і Сульфуру менша порівняно з аналогічними оксидами, тому зв'язок між цими атомами більш ковалентний, ніж у молекулах оксидів. Внаслідок цього сульфіди металів, здебільшого є напівпровідниками, оксиди – діелектриками. Оксиди зазвичай безбарвні або слабо забарвлені, сульфіди частіше мають інтенсивний колір (наприклад, HgS – яскраво-червоний, MnS – кремовий, PbS – чорний, CdS – оранжево-жовтий). Це пояснюють тим, що від Оксигену до Сульфуру зростають ємність електронної системи атомів та її здатність до деформації. Іншими словами, атоми Сульфуру в сульфідах легше поляризуються, ніж атоми Оксигену в оксидах. При цьому з ростом поляризаційного впливу катіона інтенсивність забарвлення зростає. Наприклад, у послідовності ZnS (білий) – CdS (оранжево-жовтий) – HgS (червоний, а в разі одержання з розчинів – чорний) довжина хвилі світлопоглинання λ закономірно зміщується у бік більших значень. Серед сульфідів багато сполук змінного складу. Так, ферум (II) сульфід – фаза з надлишком Сульфуру порівняно зі стехіометричним вмістом, він має склад від $\text{FeS}_{1,01}$ до $\text{FeS}_{1,14}$. Навпаки, сульфід CdS характеризується нестачею Сульфуру.

Численні не розчинні у воді сульфіди металів можна добувати дією сірководню на розчинні солі цих металів. Проте такий шлях виявляється не завжди придатним. Причина цього полягає у дуже

великих розбіжностях у розчинності різних сульфідів, наприклад $\text{DP}_{\text{HgS}} = 4 \cdot 10^{-53}$, $\text{DP}_{\text{FeS}} = 3,7 \cdot 10^{-19}$. Такі реакції взагалі є оборотними, оскільки одна з вихідних речовин (H_2S) – це слабка кислота, а один із продуктів реакції (сульфід MeS) – це важкорозчинна сіль. Рівновага реакції:

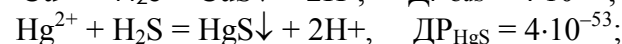
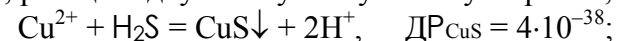


або в іонно-молекулярному вигляді:



зміщується у той чи іншій бік залежно від того, в якій із двох сполук міцніше зв'язані сульфід-іони: слабкому електроліту H_2S ($K_{\text{H}_2\text{S}} = K_1 \cdot K_2 = 8,7 \cdot 10^{-22}$) чи у важкорозчинному сульфіді MeS .

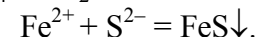
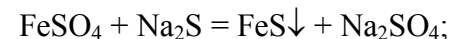
Зрозуміло, що в разі сульфідів з дуже малою розчинністю, коли $\text{DP}_{\text{MeS}} \ll K_{\text{H}_2\text{S}}$, реакції відбуватимуться у бік їх утворення, наприклад:



Такі сульфіди не розчиняються ні у воді, ні у кислотах, їх можна добувати дією сірководню на розчинні солі відповідних металів.

У протилежному разі ($\text{DP}_{\text{MeS}} \gg K_{\text{H}_2\text{S}}$) сульфіди у реакціях за участю H_2S практично не утворюються (рівновага реакції зміщена вліво). Такі сульфіди (FeS , MnS , BaS тощо) легко розчиняються у сильних кислотах, їх застосовують для лабораторного добування сірководню, наприклад FeS .

Нерозчинні у воді сульфіди обох типів можна отримувати, застосовуючи замість слабого електроліту H_2S розчинні сульфіди, наприклад:

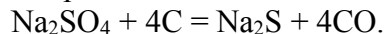


У цьому разі створюється можливість для глибокого перебігу прямої реакції – до досягнення концентрації іонів у розчині, яка визначається розчинністю добутого сульфіду, тобто величиною його добутку розчинності DP_{MeS} .

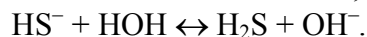
На різній розчинності сульфідів металів у воді та розчинах кислот ґрунтується, хід систематичного якісного аналізу катіонів. Частина катіонів (Na^+ , K^+ , NH_4^+ тощо) утворює розчинні у воді сульфіди, друга частина катіонів (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} тощо) – нерозчинні у воді, але добре розчинні у кислотах, третя частина (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} тощо) – нерозчинні ні у воді, ні в розбавлених розчинах кислот. Тому в разі виконання аналізу розчину суміші катіонів діють сірководнем

спочатку в кислому середовищі, потім – у нейтральному або слабколужному. Внаслідок цього різні групи катіонів відділяються один від одного і створюються умови для подальшого визначення катіонів у межах кожної групи.

Сульфіді активних металів добувають відновленням вуглецем їхніх сульфатів під час нагрівання:

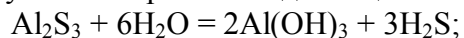


У розчинах сульфіді як солі слабкої кислоти H_2S зазнають сильного гідролізу за аніоном. Розчинні сульфіді гідролізують ступінчасто й оборотно:



Оскільки внаслідок гідролізу виникає надлишок іонів OH^- , то розчини сульфідів мають лужну реакцію ($\text{pH} > 7$).

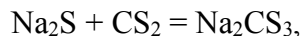
Гідроліз сульфідів багатозарядних іонів, які є солями дуже слабких основ, відбувається практично до кінця:



тому такі сульфіді неможливо одержати за реакціями обміну у водних розчинах, оскільки при цьому утворюються продукти їхнього гідролізу, наприклад:



Сульфіді (як і оксиди) можуть мати основний, амфотерний або кислотний характер. Вони взаємодіють між собою з утворенням солей тіокислот, тому сульфіді неметалів називають тіоангідрідами відповідних кислот, наприклад:

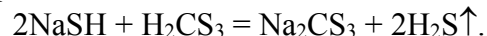


де Na_2S – основний сульфід, CS_2 – кислотний, який є тіоангідрідом тіокарбонатної кислоти H_2CS_3 ; Na_2CS_3 – натрій тіокарбонат.

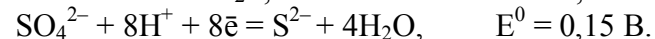
Кислоти, що відповідають тіосолям, найчастіше є нестійкими і розкладаються на відповідний сульфід та сірководень під дією на тіосолі кислот, наприклад:



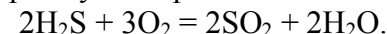
Тіосолі може відповідати сполука NaSH (подібно до NaOH), тоді реакцію нейтралізації з кислотою H_2CS_3 можна записати рівнянням



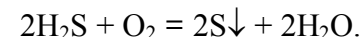
Сульфур у сірководні та сульфідах має найнижчий ступінь окиснення (-2), тому виявляє лише відновні властивості (ці сполуки є сильними відновниками). У водних розчинах переходи $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$ та $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ характеризуються такими значеннями стандартних електродних потенціалів:



Сірководень горить у повітрі:

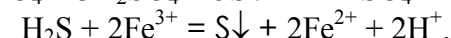
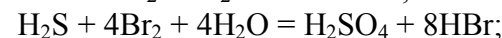
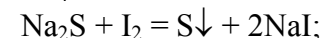


У розчині він повільно окиснюється киснем повітря до елементарної сірки:

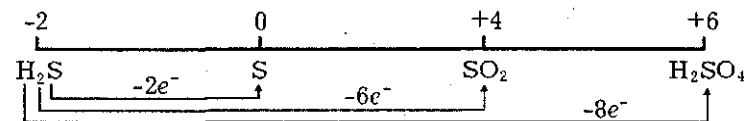


Ця реакція може відбуватися також у газовій фазі за умови нестачі кисню. Наведену реакцію іноді використовують для добування сірки з різних газів.

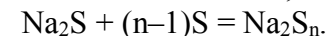
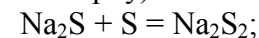
У водних розчинах сірководень та сульфіді легко окиснюються галогенами, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 та іншими окисниками, наприклад:



Залежно від умов та природи окисників головними продуктами окиснення сульфідних сполук є вільна сірка, SO_2 або H_2SO_4 :



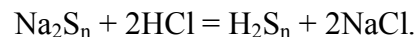
Здатність Сульфуру до утворення ланцюгів простежується у численних полісульфідах. Їх добувають взаємодією сульфідів лужних металів або амонію із сіркою у концентрованих розчинах (водні розчини сульфідів розчиняють сірку):



Ці реакції можна розглядати як процеси окиснення сульфідів сіркою. Зазвичай утворюються суміші полісульфідів з різним вмістом Сульфуру. У молекулах полісульфідів число атомів Сульфуру n

становить 2–8 ($n = 9$ тільки у амоній полісульфіді $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$), частіше $n = 2$. У міру зростання n колір сполук змінюється від жовтого через оранжевий до червоного. Інтенсивно червоне забарвлення має найбагатший на Сульфур полісульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$. Полісульфіди з $n = 2$ формально можна вважати аналогами відповідних пероксидів, наприклад Na_2S_2 чи Na_2O_2 .

Під дією сильних кислот на полісульфіди металів утворюються гідроген полісульфіди (багатосірчистоводні) – сульфани загальної формули H_2S_n :



Молекули полісульфідів та сульфани утворені зигзагоподібними ланцюгами з атомів Сульфуру, валентні орбіталі яких перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Ланцюги замикаються атомами Гідрогену (у сульфанах) або лужних металів (у полісульфідах). Енергія зв'язків S–S становить 226 кДж/моль і є досить сталою для всіх сульфанив. За хімічною будовою відрізняється тільки дисульфан.

У водному розчині сульфани – слабкі кислоти. Проте вони значно сильніші за сірководень, причому їхня сила зростає в міру збільшення числа атомів Сульфуру у молекулі, наприклад:

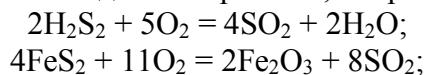
Сполука	H_2S	H_2S_4	H_2S_5
K_1	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
K_2	$1 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Це зумовлено зростанням поляризованості зв'язку H–S зі збільшенням числа атомів Сульфуру у молекулі полісульфіду, внаслідок чого полегшується його дисоціація під дією полярних молекул води. Відповідно до збільшення сили кислот закономірно послаблюється гідроліз їхніх солей. Так, у міру зростання у сульфанах числа атомів Сульфуру її ступінь гідролізу їхніх солей у 0,1 моль-екв./л розчинах змінюється у такій послідовності:

Сполука	H_2S_2	H_2S_3	H_2S_4	H_2S_5
Ступінь гідролізу, %	64,6	37,6	11,8	5,7

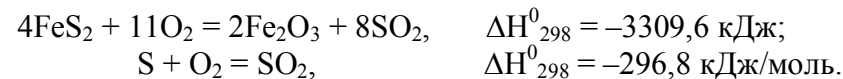
Полісульфіди трапляються у природі, наприклад досить поширеним є мінерал пірит – дисульфід (персульфід) феруму FeS_2 .

Полісульфіди, подібно до пероксидів, мають відновні властивості. Водночас за певних умов вони можуть бути окисниками, а також диспропорціювати під час нагрівання, наприклад:



Відновник Окисник

У промисловості сірчистий газ SO_2 добувають окиснювальним випалюванням сульфідів металів, піриту, спалюванням елементарної сірки:



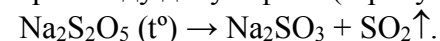
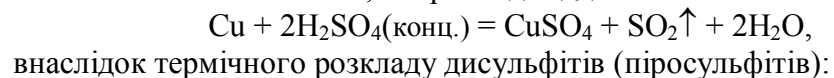
Більшу частину SO_2 використовують для виробництва сульфатної кислоти.

У лабораторних умовах SO_2 зручно добувати із сульфитів за реакцією:



або спалюванням сірки.

Сірчистий газ утворюється також у багатьох інших реакціях, зокрема, під час відновлення концентрованої сульфатної кислоти малоактивними металами, наприклад міддю:

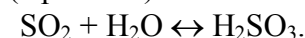


Молекула SO_2 має зігнуту будову з валентним кутом $119,5^\circ$, що свідчить про sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей атома сірки. Зв'язки центрального атома Сульфуру з кожним атомом Оксигену рівноцінні як за енергією (497,5 кДж/моль), так і за довжиною (143 пм). Згідно з методом валентних зв'язків у молекулі SO_2 атом Сульфуру сполучений з двома атомами Оксигену двома σ -зв'язками та нелокалізованим трицентровим π -зв'язком подібно до атомів Оксигену в молекулі озону:

Висока енергія зв'язків атома Сульфуру з атомами Оксигену додатково зумовлена помітним внеском іонної його частки, оскільки різниця між електронегативностями Оксигену та Сульфуру досить значна ($\sim 1,0$).

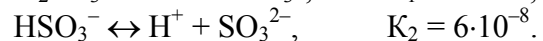
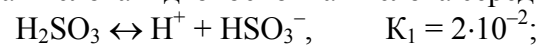
За звичайних умов SO_2 – безбарвний отруйний газ, який у разі охолодження легко скраплюється ($t_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$).

Сульфур (IV) оксид – це кислотний оксид, його молекула полярна ($\mu = 0,53 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Він добре розчиняється у воді (36 об'ємів SO_2 в 1 об'ємі води за температури 20°C) з утворенням гідратів змінного складу $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Частина розчинених молекул реагує з водою з утворенням сульфитної (сірчистої) кислоти:



Рівновага цього процесу зміщена вліво. Внаслідок оборотності цієї реакції H_2SO_3 існує тільки у розбавлених розчинах. Під час нагрівання розчинність SO_2 зменшується, рівновага зміщується у бік утворення вихідних речовин і сульфур (IV) оксид виділяється з розчину. Завдяки нестійкості H_2SO_3 в разі додавання кислот до сульфідів також утворюється SO_2 , тому сульфідну кислоту не виділено у вільному стані.

Сульфідна кислота – двохосновна кислота середньої сили:



Вона утворює два ряди солей – сульфіти (Na_2SO_3 , CaSO_3 тощо) та гідрогенсульфіти (гідросульфіти) (NaHSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ тощо). Наприклад, під час пропускання газоподібного SO_2 , крізь розчин натрій гідроксиду утворюється натрій сульфід Na_2SO_3 . Останній, реагуючи з надлишком SO_2 , перетворюється на натрій гідрогенсульфіт NaHSO_3 . У воді добре розчинні лише сульфіти лужних металів та гідрогенсульфіти. У твердому стані отримано тільки нормальні сульфіти; тверді гідрогенсульфіти відомі лише для лужних металів.

Солі сульфідної кислоти у водному розчині зазнають часткового та оборотного гідролізу за аніоном, тому їхні розчини мають лужну реакцію.

Сульфід-іон SO_3^{2-} має пірамідальну структуру з атомом Сульфуру у вершині. Величина валентних кутів ($\angle 105^\circ$) свідчить про sp^3 -гібридизований стан орбіталей атома Сульфуру. Усі зв'язки рівноцінні, а їх довжини (151 пм) дещо більші, ніж у SO_2 (143 пм). Утворення хімічних зв'язків у іоні SO_3^{2-} можна пояснити, виходячи з електронної будови атома Сульфуру та sp^3 -гібридизованого стану валентних орбіталей його атома.

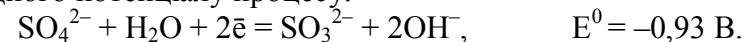
Дві одноелектронні орбіталі атома Сульфуру перекриваються з одноелектронними орбіталями двох атомів Оксигену, в яких стійка октетна будова в іоні SO_3^{2-} досягається приєднанням по одному зайвому електрону на другу одноелектронну $2p$ -орбіталь. Можна вважати, що третій атом Оксигену перебуває в збудженому стані і сполучається з атомом сірки за донорно-акцепторним механізмом.

Отже, під час утворення зв'язків кожний атом оточує себе октетом електронів, що забезпечує стійкість іона SO_3^{2-} . Рівноцінність зв'язків S–O свідчить про рівномірний розподіл двох негативних зарядів між трьома атомами Оксигену. Вважають, що додаткове зміцнення

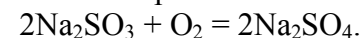
зв'язків зумовлене взаємодією неподілених пар електронів атомів Оксигену з вільними $3d$ -орбіталями атома Сульфуру з утворенням чотирицеентрового нелокалізованого π -зв'язку (додаткове π -зв'язування). Валентний кут в іоні SO_3^{2-} становить 105° , його зменшення порівняно з тетраедричним ($109^\circ 28'$) зумовлене ефектом електростатичного відштовхування між неподіленою парою електронів та електронами зв'язків, що характерно для подібних структур.

Оскільки неподілена пара електронів атома Сульфуру розміщена на просторово напрямленій гібридизованій орбіталі, то іон SO_3^{2-} є активним донором електронної пари і легко переходить у тетраедричні іони HSO_3^- та SO_4^{2-} .

Гідрогенсульфід-іон HSO_3^- існує у двох таутомерних формах. Легкість переходу іона SO_3^{2-} в іон SO_4^{2-} зумовлює його значну відновну здатність. Про це свідчить велике від'ємне значення стандартного електродного потенціалу процесу:



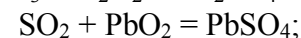
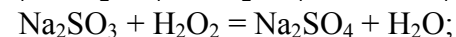
З цієї причини сульфідна кислота та її солі у розчинах поступово окиснюються навіть киснем повітря:



Перетворення іона SO_3^{2-} на іон SO_4^{2-} відбувається зі збереженням тетраедричної конфігурації, тобто атом Сульфуру залишається у sp^3 -гібридизованому стані. Приєднання атома Оксигену до іона SO_3^{2-} можна пояснити як результат утворення атомом Сульфуру ще одного ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом: двоелектронна гібридизована орбіталь атома Сульфуру перекривається з $2p$ -орбітальною атома Оксигену, яка звільняється за рахунок спарювання p -електронів у разі збудження його атома.

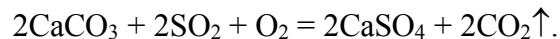
При цьому нелокалізований чотирицеентровий π -зв'язок іона SO_3^{2-} за участю вільних d -орбіталей атома Сульфуру переходить у нелокалізований п'ятицеентровий зв'язок іона SO_4^{2-} .

Сульфідна кислота та її солі є сильними відновниками. Вони практично миттєво окиснюються калій перманганатом, калій дихроматом, гідроген пероксидом, галогенами та іншими сильними окисниками, наприклад:

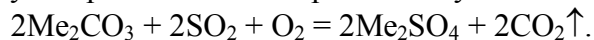


На здатності SO₂ до окиснення та його кислотній природі ґрунтується більшість методів утилізації відходів SO₂.

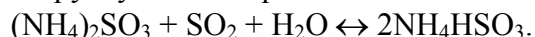
Гарячі гази, які містять SO₂, можна очистити від нього за реакцією:



або використати суміш розплавлених карбонатів лужних металів:

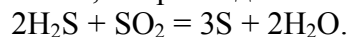


Сірчистий газ можна вилучати з димових та інших газів за допомогою процесів, які ґрунтуються на реакції

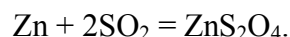


Рівновага цього процесу в разі охолодження зміщується вправо, а в разі нагрівання у вакуумі – вліво.

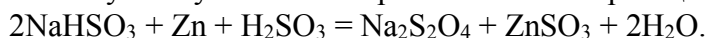
Під час взаємодії із сильними відновниками сполуки Сульфору (IV) можуть бути окисниками, наприклад:



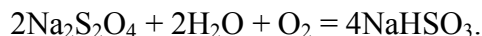
У разі відновлення SO₂ цинковим пилом у воді утворюється цинк дитіоніт:



Такого типу сполуки можна отримати також за реакцією:



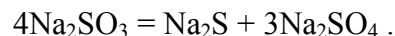
Натрій дитіоніт Na₂S₂O₄ може зберігатися лише в ретельно висушеному стані. За наявності води він дуже активно реагує з киснем повітря:



Це один із найсильніших відновників (у лужному середовищі). Його використовують у газовому аналізі для вбирання кисню та під час фарбування тканин для відновлення деяких барвників.

Дитіоніти – солі двохосновної нестійкої дитіонітної (дитіоністої) кислоти H₂S₂O₄ (K₁ = 5·10⁻¹, K₂ = 4·10⁻³). Її молекула має симетричну будову.

Сильне нагрівання сульфідів найактивніших металів призводить до їх диспропорціонування:

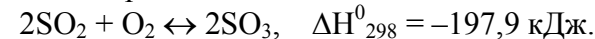


У разі слабого нагрівання, наприклад під час кристалізації розчинів, гідрогенсульфіти втрачають воду і перетворюються на дисульфідіти (піросульфідіти), які часто неправильно називають метабісульфітами, – солі невідомої у вільному стані дисульфідної (дисірчистої, піросірчистої) кислоти:



Розчинення дисульфідів у воді зумовлює перебіг зворотної реакції.

У промисловості сульфур (VI) оксид добувають каталітичним окисненням сульфур (IV) оксиду киснем повітря за температури 440 °C та наявності каталізатора V₂O₅:



Молекула SO₃ неполярна, має площинну будову з валентними кутами 120°, що вказує на sp²-гібридизацію валентних орбіталей атома Сульфуру, та рівноцінні зв'язки. Енергія зв'язку S–O становить 435,14 кДж/моль.

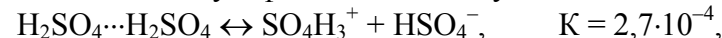
Молекули SO₃ існують тільки в газовій фазі. В умовах конденсації пари сульфур (VI) оксид утворює летку рідину (t_{кип} = 44,8 °C), що складається переважно з циклічних тримерів (SO₃)₃, в яких Сульфур перебуває у стані sp³-гібридизації. Вони тверднуть за температури 16,8 °C, перетворюючись на прозору кригоподібну масу (кригоподібна модифікація). Структурною основою інших кристалічних форм SO₃ є полімерні ланцюги (SO₃)_∞, до яких належить, зокрема, азбестоподібна модифікація (утворюється під час зберігання сірчаного ангідриду):

Сульфур (VI) оксид – ангідрид сульфатної (сірчаної) кислоти, тому його називають сірчанам ангідридом. Він бурхливо реагує з водою з виділенням великої кількості теплоти й утворює сульфатну кислоту:



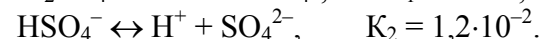
Безводна (100 %) сульфатна кислота (так званий моногідрат) за звичайних умов – безбарвна оліїста рідина (t_{пл} = 10,4 °C). У рідкому та твердому станах молекули H₂SO₄ сполучені між собою водневими зв'язками. Азеотропна суміш сульфатної кислоти з водою містить 98,3 % (мас.) H₂SO₄ та 1,7 % (мас.) води. Вона кипить і переганяється без зміни складу за температури 338,8 °C.

Власна іонізація сульфатної кислоти дуже мала:



тому моногідрат майже не проводить електричного струму.

У водних розчинах H₂SO₄ є сильною двохосновною кислотою:



Внаслідок значної різниці між константами дисоціації сульфатна кислота утворює два типи солей – сульфати і гідрогенсульфати (гідросульфати).

Хімічна будова молекули H_2SO_4 та гідрогенсульфат-іона HSO_4^- відповідає викривленому тетраедру, в центрі якого розміщений атом Сульфуру. Сульфат-іон SO_4^{2-} має форму правильного тетраедра. В усіх випадках орбіталі атома Сульфуру перебувають у стані sp^3 -гібридизації.

Молекула H_2SO_4 характеризується такими параметрами:

довжина зв'язку S–OH	153 пм
довжина зв'язку S–O	146 пм
кут HO–S–OH	103°
кут O–S–O	117°.

Утворення хімічних зв'язків між атомами у молекулах сульфатної кислоти та її солей можна подати схемами, які виходять зі sp^3 -гібридизованого стану атома Сульфуру. В молекулі H_2SO_4 дві гібридизовані одноелектронні орбіталі атома Сульфуру перекриваються з одноелектронними орбіталями атомів Оксигену двох гідроксильних груп. Два інших атоми Оксигену приєднуються до центрального атома Сульфуру за донорно-акцепторним механізмом.

Внаслідок утворення зв'язків (узагальнення валентних електронів) атоми досягають стійких октетних станів своїх електронних оболонок, властивих благородним газам. Подібні схеми можна запропонувати також для гідрогенсульфат- та сульфат-іонів, у яких атоми Оксигену додатково мають один або два електрони, що визначають заряд іона.

Значна міцність зв'язків S–O, а також їх відносно невелика довжина можуть свідчити про наявність у іонів додаткового π -зв'язування за рахунок переміщення неподілених електронних пар атомів Оксигену на вільні 3d-орбіталі атома Сульфуру. Рівноцінність зв'язків S–O безумовно є наслідком делокалізації π -електронної густини та негативного заряду іона.

У промисловості сульфатну кислоту добувають контактним та нітрозним методами. В основу контактного методу покладено реакцію окиснення сірчистого газу киснем до SO_3 за наявності каталізатора на основі ванадій (V) оксиду V_2O_5 . Сульфур (VI) оксид вбирають концентрованою сульфатною кислотою. Використання води неефективне, оскільки газоподібний SO_3 у цьому разі реагує спочатку з водяною парою і значна частина H_2SO_4 утворюється у вигляді туману.

Розчин SO_3 у H_2SO_4 має технічну назву олеум, що підкреслює його високу в'язкість (олеум – від лат. олія) Сульфатна кислота розчиняє SO_3 у величезних кількостях, тому склад олеуму можна подати, загальною формулою $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$. В утвореному розчині (олеумі) містяться дисульфатна (дисірчана, піросірчана) кислота ($n = 1$) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ та інші полісульфатні кислоти.

В олеумі міститься 20–65 % SO_3 . Щоб одержати концентровану H_2SO_4 , олеум змішують із сульфатною кислотою, яка містить певну кількість води. Під дією води зв'язки S–O–S руйнуються і полісульфатні кислоти олеуму перетворюються на сульфатну кислоту відповідної концентрації. Сульфатна кислота, добута за контактним методом, характеризується високим ступенем чистоти і може мати будь-яку концентрацію, її використовують у хімічних та нафтохімічних виробництвах.

Сірчистий газ, який виробляють у печі, з метою очищення послідовно пропускають крізь сухий електрофільтр, зволожувальну башту та вологий електрофільтр. Після цього SO_2 надходить в осушувальну башту, в якій осушником є концентрована (96-98 %) H_2SO_4 , і далі – в контактний апарат з каталізатором окиснювального процесу. Одержаний сірчаний ангідрид SO_3 спрямовують у башту вбирання концентрованою сульфатною кислотою. З нижньої частини цієї башти відбирається олеум, а з верхньої – вихлопні гази.

Утворення полісульфатних кислот під час розчинення SO_3 у концентрованій сульфатній кислоті H_2SO_4 можна простежити за діаграмою плавкості $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$. Якщо на діаграмі плавкості є кілька максимумів, то це свідчить про існування в системі кількох сполук.

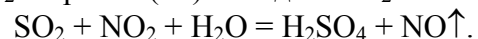
Так, на основі діаграми плавкості можна зробити висновок, що існують сполуки складу: H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ ($\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$).

Під час розчинення сульфатної кислоти у воді утворюються гідрати і виділяється велика кількість теплоти. У системі $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ існують сполуки: H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Утворення перших двох гідратів зумовлене донорно-акцепторною взаємодією іона H^+ сульфатної кислоти з молекулами води. Ці сполуки можна розглядати як солі гідроксонію $\text{H}_3\text{O}^+ \text{HSO}_4^-$ та $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{SO}_4$. Ще дві молекули води у сполуці $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з'єднані водневими зв'язками.

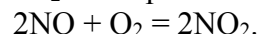
Найстійкішим із гідратів сульфатної кислоти є $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тому змішувати концентровану сульфатну кислоту з водою необхідно дуже

обережно. Утворення міцних гідратів зумовлює водовідбирні властивості сульфатної кислоти. За рахунок цього, наприклад, вуглеводи обуглюються під дією концентрованої сульфатної кислоти. Вона сильно вбирає водяну пару, тому її часто використовують для осушення газів.

Нітрозний метод добування сульфатної кислоти був вперше застосований ще у середині XVIII ст. До розробки сучасного контактного методу він був основним промисловим способом виробництва сульфатної кислоти. Його зміст полягає в окисненні сірчастого газу SO₂ нітроген (IV) оксидом NO₂ за наявності води:

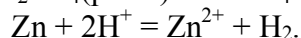
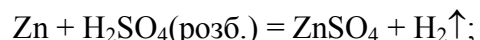


Нітроген (II) оксид NO, який утворюється, знову легко окиснюється до вихідного NO₂ і повертається у реакцію:



Процес реалізується у спеціальних баштах (тому раніше цей метод називали баштовим), в результаті одержують приблизно 76 %-й розчин H₂SO₄. Ця кислота не така чиста, як отримана контактним методом, оскільки містить домішки. Найчастіше її використовують для виготовлення добрив.

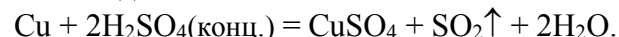
Сульфатна кислота є сильним окисником. Вона взаємодіє з металами залежно від концентрації кислоти та активності металу. Під дією на метали розбавленого розчину H₂SO₄ окисником є протони H⁺, тому така кислота окиснює (розчиняє) тільки ті метали, які розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до водню, тобто метали, які в умовах реакції мають від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, наприклад:



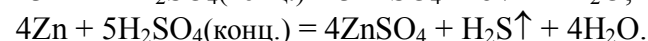
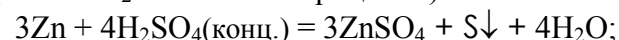
Продуктом відновлення розбавленого розчину сульфатної кислоти є водень H₂.

На відміну від розбавленого розчину окиснювальна здатність концентрованої H₂SO₄ зумовлена наявністю атомів Сульфуру (VI), які здатні приєднувати електрони. Концентрована сульфатна кислота, особливо під час нагрівання, може окиснювати також малоактивні метали, які за умов реакції мають додатні значення стандартних електродних потенціалів, наприклад Cu, Ag, Hg, але не благородні метали (Au, Pt тощо).

Продукти відновлення концентрованої H₂SO₄ можуть бути різними залежно від активності металу та умов проведення процесу. В разі взаємодії з малоактивними металами (Cu, Ag, Hg) концентрована H₂SO₄ відновлюється до SO₂:

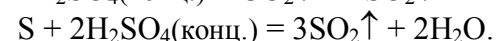
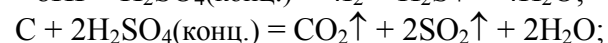
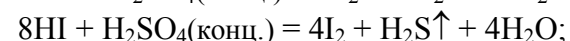
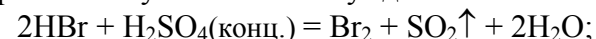


Більш активні метали відновлюють концентровану H₂SO₄ до елементарної сірки або навіть до H₂S, причому найчастіше утворюється суміш продуктів відновлення сульфатної кислоти. Наприклад, під час взаємодії цинку з концентрованою H₂SO₄ відбуваються переважно дві реакції (утворення SO₂ є побічним процесом):



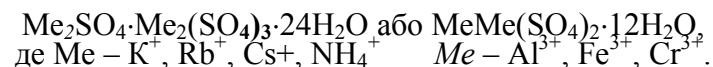
У разі контакту з концентрованою H₂SO₄ на поверхні багатьох металів утворюються захисні окисні або сольові плівки, які сильно гальмують подальший перебіг процесу окиснення. Таке явище називають пасивацією. Саме внаслідок пасивації значна частина металів (особливо d-елементів) практично не розчиняється у концентрованій H₂SO₄, хоча під час нагрівання швидкість цих реакцій розчинення зазвичай зростає.

Концентрована сульфатна кислота, особливо за підвищеної температури, здатна окиснювати також інші прості і складні речовини, що свідчить про її високу окиснювальну здатність:



Солі сульфатної кислоти дуже численні. Їх добувають взаємодією сульфатної кислоти з металами, оксидами, гідроксидами, солями тощо. Більшість сульфатів добре розчиняється у воді. До важкорозчинних належать CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, PbSO₄.

Важливу групу солей сульфатної кислоти становлять подвійні солі. Типовим прикладом таких сполук є галуни. Галуни одержують у разі сумісної кристалізації двох простих солей. Загальна формула галунів така:



Подвійні солі – це особливий тип комплексних сполук, які існують лише у кристалічному стані. У водних розчинах вони повністю розкладаються на гідратовані іони.

Гідрогенсульфати у твердому стані одержані лише для найактивніших металів (NaHSO₄, KHSO₄ тощо). Внаслідок нагрівання цих сполук утворюються дисульфати (піросульфати):



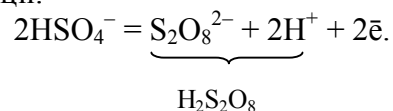
а в разі сильнішого нагрівання відбувається реакція:



Під дією води дисульфати знову перетворюються на гідрогенсульфати. Це свідчить про те, що іони дисульфату $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ у розчині не існують. Дисульфати – солі дисульфатної (дисірчаної, піросірчаної) кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Формально можна уявити, що дисульфатна кислота утворюється з двох молекул сульфатної кислоти внаслідок відщеплення від них однієї молекули води, проте таким способом неможливо одержати дисульфатну кислоту.

Пероксокислоти є похідними гідрогенпероксиду. Відомі пероксодисульфатна (пероксодисірчана, надсірчана) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та пероксомоносульфатна кислота (кислота Каро) H_2SO_5 .

Пероксодисульфатну кислоту добувають електролізом водного 50 %-го розчину H_2SO_4 . Анодний процес окиснення проводять за контрольованої високої густини струму, що забезпечує переважний перебіг основної реакції:



Під дією концентрованого гідрогенпероксиду H_2O_2 на цю кислоту утворюється пероксомоносульфатна кислота:



Пероксокислоти розглядають як похідні гідрогенпероксиду, оскільки у структурі їхніх молекул наявна пероксидна група $-\text{O}-\text{O}-$.

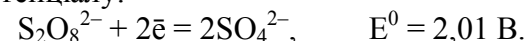
Пероксодисульфатна $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та пероксомоносульфатна H_2SO_5 кислоти – кристалічні речовини з температурами плавлення відповідно 65 і 47 °С. Обидві вони гігроскопічні, тому, як і сульфатна кислота, дуже активно реагують з водою, цукром та папером.

Пероксодисульфатна кислота – двохосновна й аналогічно сульфатній кислоті є сильною. Кислота Каро подібно до сульфатної кислоти значною мірою дисоціює за групою $\text{O}-\text{H}$ і подібно до гідроген пероксиду – дуже слабо за групою $\text{OO}-\text{H}$ (для цього атома Гідрогену К

$=4 \cdot 10^{-10}$), тому пероксомоносульфатну кислоту вважають одноосновною.

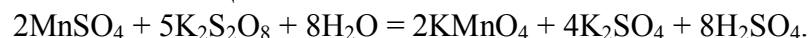
Пероксосульфатні кислоти стійкіші, ніж гідрогенпероксид, але під час нагрівання також розкладаються з виділенням кисню. Пероксосульфати добре зберігаються в сухому стані за кімнатної температури. Солі пероксомоносульфатної кислоти в чистому стані невідомі.

Пероксокислоти та їхні солі є сильними окисниками внаслідок наявності пероксидного угруповання. Про це свідчить високе значення електродного потенціалу:



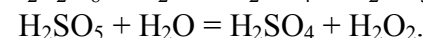
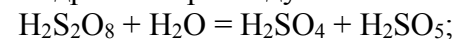
Слід зазначити, що пероксомоносульфатна кислота – сильніший окисник, оскільки залишок гідроген пероксиду в ній є менш заміщеним.

Пероксомоносульфатна кислота швидко окиснює йодидну (йодоводневу) кислоту і перетворює анілін на нітробензол. Пероксодисульфатна кислота не вступає в такі реакції, але здатна окиснювати солі мангану (II) та хрому (III) до сполук з вищими ступенями окиснення цих елементів:



Проте жодна з цих кислот не відновлює калій перманганат, чим вони відрізняються від гідроген пероксиду.

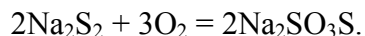
У разі нагрівання з водою $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і H_2SO_5 гідролізують до сульфатної кислоти і гідроген пероксиду:



Внаслідок кип'ятіння водних розчинів сульфатів з порошком сірки утворюються відповідні тіосульфати. Ця реакція подібна до наведеної вище реакції окиснення сульфатів киснем.

Легкість перебігу таких реакцій зумовлена високою електронодонорною здатністю сульфат-іона, який має активну пару електронів на sp^3 -гібридизованій орбіталі атома Сульфуру, тому іон SO_3^{2-} здатний перетворюватись на тетраедричний іон SO_4^{2-} або SO_3S^{2-} внаслідок приєднання до атома Сульфуру відповідно атома Оксигену або атома Сульфуру. У разі утворення зв'язку останні переходять у збуджений стан і вивільняють одну пр-орбіталь для донорно-акцепторної взаємодії.

У промисловості натрій тіосульфат добувають окисненням полісульфідів киснем повітря:

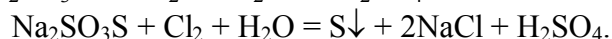
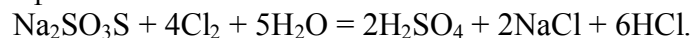


За силою вона наближається до сульфатної кислоти ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$), за звичайних умов нестійка і розкладається на H_2O , SO_2 та S , тому в разі підкислення тіосульфатів відбувається реакція

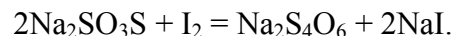


Наявність атома Сульфуру зі ступенем окиснення -2 визначає відновні властивості тіосульфатів. Продукти їхнього окиснення подібні до тих, що утворюються під час окиснення HgS і Na_2S , оскільки відновні властивості останніх також зумовлені наявністю атома Сульфуру зі ступенем окиснення -2 .

Сильні окисники здатні окиснювати тіосульфати до елементарної сірки та сполук сульфуру (VI). Так відбувається реакція окиснення натрій тіосульфату хлором, внаслідок якої утворюються сірка та сульфатна кислота:



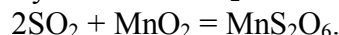
Під дією окисників середньої сили, наприклад бром, утворюється переважно сірка, тобто в основному відбувається остання реакція. У разі використання "м'яких" окисників типу I_2 в реакції утворюються тетратіонати:



Ця реакція відбувається кількісно, тому її широко застосовують в аналітичній хімії для йодометричного визначення відновників та окисників. Внаслідок пропускання H_2S крізь розбавлений розчин SO_2 можна одержати рідину Вакенродера, яка містить колоїдну сірку та низку політіонових кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, де n змінюється в межах 3–20. У політіонових кислотах реалізується ланцюг з атомів Сульфуру, сполучених між собою sp^3 -гібридизованими ковалентними зв'язками. Наприклад, пентатіонатна кислота

Політіонові кислоти у вільному стані не виділено. Вони належать до сильних кислот. Більш стійкими є їхні солі лужних металів. Кислі політіонати невідомі.

Дитіонатна (дитіонова) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ не є політіоновою, оскільки дві пірамідальні $[\text{SO}_3]$ -групи сполучені між собою безпосередньо через атоми Сульфуру. Манган (II) дитіонат одержують пропусканням SO_2 крізь суспензію MnO_2 :



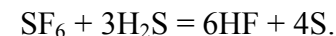
Структура різних сульфат-іонів відповідає тетраедричній конфігурації (sp^3 -гібридизація валентних орбіталей атомів Сульфуру).

Сірка безпосередньо реагує з усіма галогенами за винятком йоду. При цьому утворюються сполуки з такими температурами плавлення:

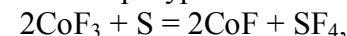
S_2F_2 (-38°C)	SF_2 (-35°C)	SF_4 (-40°C)	SF_6 (-64°C) (сублімація)
S_2Cl_2 ($13,7^\circ\text{C}$)	SCl_2 (59°C) (розклад)	SCl_4 (-30°C) (розклад)	
S_2Br_2 (54°C) (за 26,6 Па)			

Від сполук Сульфуру і Флору до сполук Сульфуру і Броду їх стійкість різко знижується. Серед сполук Флору найстійкішим є SF_6 . Молекула SF_6 має октаедричну будову з атомом Сульфуру у центрі (sp^3d^2 -гібридизація). Це свідчить, що в утворенні хімічних зв'язків у молекулі SF_6 беруть участь збуджені атоми Сульфуру з максимальним числом одноелектронних орбіталей, яке забезпечує її валентність 6.

Сульфур гексафторид SF_6 – неполярна сполука ($\mu = 0$), характеризується низькою здатністю до міжмолекулярної взаємодії, тому за звичайних умов перебуває у газоподібному стані ($t_{\text{субл}} = -64^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -51^\circ\text{C}$ під тиском), погано розчиняється у полярній воді (близько 1 : 200 за об'ємом). Це хімічно інертна сполука, яка не реагує з водою, лугами, кислотами, воднем, киснем, металами. Тільки за підвищеної температури він розкладається натрієм, а за температури 400°C реагує з H_2S за схемою:

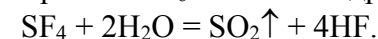


Сульфур тетрафторид SF_4 утворюється під час взаємодії сірки з кобальт (III) фторидом за температури 130°C :



За звичайних умов SF_4 – дуже отруйний (отруйніший за фосген) безбарвний газ ($t_{\text{кип}} = -31^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -121^\circ\text{C}$). Його молекула має структуру викривленого тетраедра.

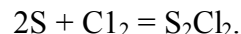
На відміну від інертного SF_6 він легко гідролізує під дією води:



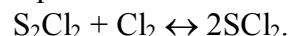
Високу активність SF_4 порівняно із SF_6 пояснюють тим, що його молекула значно менше екранується атомами Флору, тому молекули-партнери, наприклад вода, можуть легше підійти до координаційно

ненасиченого атома Сульфуру. Отже, у цьому разі кінетичні обмеження, які визначали інертність SF_6 , значною мірою знімаються.

Під час взаємодії сухого хлору з надлишком сірки реакція окиснення відбувається за схемою:



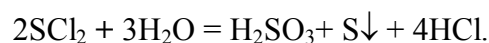
У разі подальшого пропускання хлору за оборотною реакцією утворюється сульфур дихлорид:



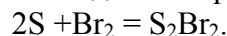
Молекула SCl_2 зігнута, атом Сульфуру перебуває у стані sp^2 -гібридизації. За звичайних умов SCl_2 нестійкий і поступово розкладається:



а у водному розчині диспропорціює за схемою:



Бром взаємодіє із сіркою під час нагрівання:

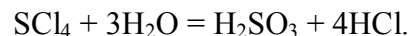


Найважливішою сполукою є хлорид сульфуру S_2Cl_2 , який використовують як розчинник багатьох речовин. У разі розчинення у ньому сірки утворюються полімерні сполуки S_nCl_2 , молекули яких мають зигзагоподібну будову, де n може сягати 100. Це зумовлює його використання у гумовій промисловості як розчинника сірки під час холодної вулканізації каучуку (для дрібних виробів).

Внаслідок взаємодії S_2Cl_2 з рідким хлором утворюється сульфур тетрахлорид SCl_4 ($t_{\text{пл}} = -30^\circ\text{C}$). Ця сполука може існувати у твердому стані, але вона дуже нестійка і під час плавлення розкладається:

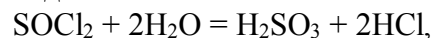


а у воді гідролізує:



Поряд з галогенідами існують оксогалогеніди сульфуру типу $\text{SO}\Gamma_2$ та $\text{SO}_2\Gamma_2$. Серед оксогалогенідів першого типу найпоширенішим є сульфур (IV) оксохлорид, який має назву хлористий тіоніл, або тіонілхлорид.

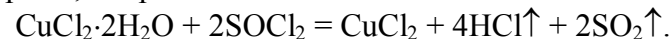
Хлористий тіоніл SOCl_2 є хлорангідридом сульфитної кислоти. Він активно реагує з водою за схемою:



а з лугами утворює дві солі:



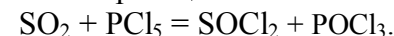
Значна здатність SOCl_2 до гідратації визначає можливість його застосування для добування безводних хлоридів металів з їхніх кристалогідратів, наприклад:



У промисловості хлористий тіоніл добувають із простих речовин за наявності каталізатора (активоване вугілля за температури 200°C):

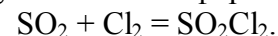


а в лабораторних умовах – за реакцією

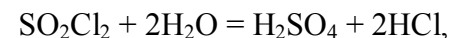


За звичайних умов хлористий тіоніл – безбарвна рідина з різким запахом ($t_{\text{кип}} = 75,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -99,5^\circ\text{C}$). Його молекула полярна, має пірамідальну будову та sp^3 -гібридизацію орбіталей атома Сульфуру.

Відомі також галогенангідриди сульфатної кислоти. Найбільше значення серед них має сульфур (VI) оксохлорид SO_2Cl_2 – хлористий сульфурил, який отримують у великих кількостях хлоруванням SO_2 за наявності активованого вугілля або камфори:

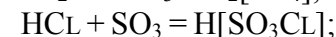
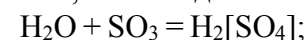


Під час взаємодії з водою він утворює дві кислоти – сульфатну та хлоридну:

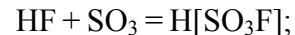


тобто є галогенангідридом сульфатної кислоти. Молекула хлористого сульфурилу SO_2Cl_2 полярна, має просторову будову викривленого тетраедра. За звичайної температури SO_2Cl_2 – отруйна рідина з різким запахом ($t_{\text{кип}} = 69,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -54^\circ\text{C}$).

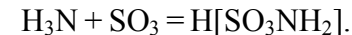
Похідні сульфуру (VI), молекули яких мають тетрадричну структуру, утворюються також під час взаємодії SO_3 з деякими сполуками гідрогену, наприклад газоподібними HF , HCl та NH_3 . Реакції відбуваються подібно до того, як і з водою:



Хлорсульфонова кислота

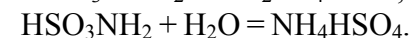
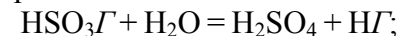


Фторсульфонова
кислота



Амідосульфорова
кислота

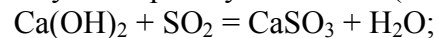
Три останні кислоти повністю гідролізують за наявності води до відповідних вихідних речовин:



Вони також мають тетрадричну будову молекул.

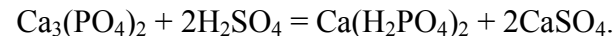
Близько 50 % сірки використовують для виробництва сульфатної кислоти, 10–15 % – для боротьби з хворобами рослин, в основному винограду та бавовнику. Її застосовують як вулканізуючий агент у гумовій промисловості, як компонент вибухових речовин, чорного пороху, мазей для лікування шкірних хвороб, для виготовлення різних хімічних сполук, наприклад CS_2 , сірників тощо. Сірководень використовують у виробництві сірки (метод Клауса), сульфідів, сульфоорганічних сполук, в аналітичній хімії для осадження катіонів металів у вигляді сульфідів, для приготування лікувальних сірководневих ванн. Численні природні сульфідні руди є вихідною сировиною для добування металів (Cu, Hg, Cd, Zn, Ag, Bi, Pb та ін.). Полісульфіди лужних металів використовують як хімічні засоби боротьби зі шкідниками сільськогосподарських рослин (інсектофунгіциди), для вороніння сталевих і чавунних виробів з метою надання їм корозійної стійкості тощо.

Основну масу сірчастого газу SO_2 використовують для виробництва сульфатної кислоти. Його застосовують також у паперовій, текстильній і цукровій промисловості для вибілювання різних волоконних матеріалів та сиропів. Оскільки сірчастий газ є токсичним стосовно мікроорганізмів, то його широко використовують для консервування фруктів та ягід, для дезінфекції приміщень тощо. Водний розчин кальцій гідросульфиту $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ застосовують під час сульфідного варіння целюлози деревини для вилучення з неї у вигляді так званого сульфитного щолоку багатьох цінних органічних речовин та одержання чистої целюлози. Біохімічною переробкою сульфитного щолоку добувають білково-вітамінні концентрати та органічні речовини, переважно етанол, багатоатомні спирти, карбонові кислоти та ін. Кальцій гідросульфит існує лише у водному розчині, його отримують пропусканням надлишку SO_2 крізь суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або CaCO_3 :



Калій дисульфит $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (під назвою метадисульфит калію) входить до складу кислих фіксажів у фотографії.

Сірчана (сульфатна) кислота – найважливіший продукт хімічної промисловості. Близько 90 зі 150 найголовніших хімічних виробництв застосовують H_2SO_4 . У великих масштабах її використовують для виробництва мінеральних добрив, наприклад суперфосфату – фосфорного добрива, яке добувають з природних фосфатів за реакцією



За допомогою H_2SO_4 очищають нафтопродукти від сірчистих сполук, які сульфуються легше за основні вуглеводні. За її участю розроблені численні процеси неорганічного (добування солей, кислот, вибухових речовин тощо) та органічного синтезу (виготовлення фарб, лікарських препаратів, поверхнево-активних речовин тощо). Оскільки H_2SO_4 є сильною і нелеткою кислотою, то її часто використовують для добування інших кислот з їхніх солей, особливо там, де для виділення продуктів необхідне нагрівання (HCl , HF , HNO_3 тощо). Сульфатну кислоту застосовують для кислотного травлення металів та металовиробів з метою очищення їхньої поверхні від іржі та окалини перед подальшим нанесенням гальванічних, лакофарбових та, інших покриттів. Її широко використовують у багатьох процесах гідрометалургії, наприклад під час видобутку міді, цинку, нікелю, урану тощо, а також як електроліт у свинцевих акумуляторах та інших електрохімічних системах. Щорічне світове виробництво сірчаної кислоти у перерахунку на моногідрат перевищує 130 млн тонн. Солі пероксосульфатних кислот використовують як сильні окисники та вибілювальні засоби, а також як ініціатори полімеризації. Натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (торгова назва) використовують у фотографії як фіксаж для видалення з фоточутливого шару плівок AgBr , що не прореагував. Натрій тіосульфат відновлює рештки хлору після хлорного вибілювання тканин. Хлористий тіоніл SOCl_2 та хлористий сульфурил SO_2Cl_2 застосовують як хлорувальні агенти у виробництвах каучуку, барвників тощо.

Контрольні питання і задачі

1. На основі загальних закономірностей опишіть характер зміни властивостей простих речовин в ряді елементів побічної підгрупи VI-ої групи: температура топлення, характерні валентні стани, густина.
2. Запишіть ланцюжок перетворень, який дозволяє добути з піриту $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{олеум} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$.
3. Сірчаний цвіт (сірка як проста речовина), що застосовується для боротьби із шкідниками сільського господарства, добувають шляхом неповного спалювання гідрогенсульфіду. Яку масу гідрогенсульфіду необхідно мати для добування елементарної сірки масою 2 т?

4. Сульфур (IV) оксид об'ємом 2,24 л (н.у.) пропустили через розчин калій гідроксиду масою 280 г з масовою часткою розчиненої речовини 2%. Яка сіль утворилася та яка її маса?

5. Яка речовина та в якій кількості утворюється при пропусканні продукту повного згоряння 8,96 л водню (н.у.) через 129,5 мл 11%-го розчину натрій гідроксиду (густина 1,12 г/мл)?

6. Сульфатна кислота масою 49 г прореагувала з 24 г натрій гідроксиду. Які солі утворилися та яка маса кожної з них?

7. Яка маса розчину сульфатної кислоти з масовою часткою розчиненої речовини 70 % утвориться при окисненні сульфур (IV) оксиду об'ємом 3 л за н.у., якщо при цьому витрачено повітря об'ємом 1,2 л, в якому вміст кисню складає 20%?

8. Апаратник печі випалювання за добу подав у піч колчедан, що містить ферум дисульфід масою $2,4 \times 10^3$ кг та кисень об'ємом $1,568 \times 10^5$ м³. Який об'єм сульфур (IV) оксиду при цьому утворився при перерахунку на н.у.

9. З якої маси сульфід заліза (II) можна одержати H₂S: а) об'ємом 112 л; б) масою, при якій на повне окислення H₂S до SO₂ під час його горіння витрачається 306 л кисню?

10. Визначити об'єм води, необхідний для розчинення $6,02 \times 10^{24}$ молекул Сульфур (VI) оксиду, для отримання 10%-го розчину сульфатної кислоти.

11. При деякій температурі густина пари сірки за азотом рівна 9,14. З скількох атомів складається молекула сірки при цій температурі?

12. Сірчана і ортофосфатна кислоти мають однакову молекулярну масу. Яке відношення мас цих кислот, що пішли на нейтралізацію однієї і тієї ж кількості лугу, якщо утворилися відповідно сульфат і дигідроортофосфат?

13. При деякій температурі рівноважні концентрації речовин для реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ складають: [SO₂] = 0,04 моль/л; [O₂] = 0,06 моль/л; [SO₃] = 0,02 моль/л. Визначити константу рівноваги реакції.

14. При певних умовах рівноважні концентрації речовин в реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ складають: [SO₂] = 0,08 моль/л; [O₂] = 0,12 моль/л; [SO₃] = 0,04 моль/л. Визначити вихідні концентрації сульфур (IV) оксиду та кисню.

15. Яка кількість теплоти утворюється при спалюванні сірки масою 103 кг, якщо термохімічне рівняння окиснення сірки має вигляд: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$, $H_{298}^0 = -296,9$ кДж/моль?

р-ЕЛЕМЕНТИ VII ГРУПИ

До р-елементів VII групи належать Флор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I, Астат At. Елементи мають загальну назву галогени (буквально "ті, що народжують солі"), оскільки зазначені елементи під час взаємодії з металами утворюють типові солі (KF, NaCl тощо).

Електронна конфігурація валентних підрівнів атомів р-елементів VII групи відповідає формулі ns^2np^5 . На останньому енергетичному рівні атоми зазначених елементів мають по сім електронів, один з яких є неспареним. Цим пояснюється подібність їхніх властивостей. Наявність одноелектронної орбіталі визначає характерну для всіх елементів валентність 1. Водночас галогени (крім фтору) мають вакантний nd-підрівень, орбіталі якого також можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків і збільшувати валентність атомів елементів до 7. Молекули галогенів двохатомні, неполярні. Всі галогени є неметалами. В ряду F–Cl–Br–I–At послаблюються ознаки неметалічності. Флор найтипівіший елемент-неметал, а Астат виявляє деякі властивості елемента-металу. Деякі характеристики р-елементів VII групи наведено в табл. 7.

Таблиця 7 - Характеристики р-елементів VII групи

Показник	F	Cl	Br	I	At
Агрегатний стан	Газ	Газ	Рідина	Тверда речовина	Тверда речовина
Колір	Слабко-жовтий	Жовто-зелений	Червоно-бурий	Сіро-чорний	–
Температура плавлення, °C	–219,7	–101,0	–7,2	113,6	244
Температура кипіння, °C	–188,2	–34,1	59,82	184,35	309
Атомний радіус (ковалентний), пм	64	99	114	133	–
Радіус іона r^- , пм	133	181	195	220	230
Енергія іонізації, еВ	17,42	12,97	11,81	10,45	9,2
кДж/моль	1681	1251	1140	1008	888
Енергій спорідненості	3,5	3,6	3,5	3,3	2,8

до електрона, eV					
кДж/моль	339,6	347,4	337,7	318,4	270,2
Електронегативність	4,0	3,0	2,8	2,4	2,2
Довжина зв'язку Г–Г, пм	142	200	229	267	–
Енергія зв'язку Г–Г, кДж/моль	159	243	199	151	117
E^0 , В ($\Gamma_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\Gamma^-$)	2,87	1,36	1,07	0,54	–
Вміст у земній корі, % (мол.)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	–

У межах своїх періодів галогени характеризуються малими атомними радіусами, що зумовлює їхні високі електронегативність та спорідненість до електрона, тому для них у складних речовинах найстійкішим є ступінь окиснення –1.

Серед галогенів Флор має найменший атомний радіус і характеризується значною силою притягання власних валентних електронів до позитивно зарядженого ядра. Це зумовлює його дуже високу енергію іонізації, яка поступається тільки атомам Гелію та Неону. З цієї причини утворення навіть сольватованого катіона дуже малоймовірно. Це означає, що навіть якщо вдалося одержати катіон F^+ (хімічним способом цього домогтися неможливо), то в разі зіткнення з будь-яким атомом, крім зіткнення з атомом He або Ne, він відніме від нього електрон і перетвориться на атом Флуору. У напрямку від Флуору до Астату збільшується число енергетичних рівнів в атомах цих елементів, внаслідок чого закономірно зростають їхні атомні радіуси. Це зумовлює відповідне зменшення енергії іонізації та електронегативності елементів. У ряду Cl–Br–I–At з цієї самої причини поступово зменшується енергія спорідненості до електрона. Винятком є Флуор, який характеризується меншою енергією спорідненості до електрона порівняно з Хлором. Це зумовлено дуже малим розміром атома Флуору, внаслідок чого посилюється електростатичне відштовхування електрона, який приєднався, щільною електронною системою атома.

Флуор найбільш електронегативний елемент, тому він не має позитивних ступенів окиснення. В інших галогенів електронегативність менша, тому поряд зі ступенем окиснення –1 для них можливі

позитивні ступені окиснення від +1 до +7, причому вищий ступінь окиснення відповідає загальному числу валентних електронів.

У міру зростання радіусів атомів елементів збільшується довжина хімічного зв'язку в двохатомних молекулах їхніх простих речовин. При цьому зменшується ефективність перекривання їхніх валентних орбіталей і відповідно знижується енергія зв'язку. Винятком є молекула F_2 , енергія зв'язку F–F у якій менша, ніж у молекулі Cl_2 . Це пояснюється дуже малим розміром атомів Флуору і сильним взаємним електростатичним відштовхуванням електронних систем, які не мають вільних орбіталей.

У двохатомних молекулах простих речовин галогенів реалізується неполярний ковалентний зв'язок, тому їх електричний момент диполя дорівнює нулю. В міру збільшення розмірів молекул зростає здатність їхніх орбіталей до деформації, тобто підвищується поляризованість, що зумовлює істотне посилення міжмолекулярної взаємодії за рахунок дії дисперсійних сил. Цим пояснюють той факт, що в напрямку від фтору до астату закономірно зростають температури плавлення і кипіння цих простих речовин. Чим ближче до позитивно зарядженого атомного ядра розміщений зовнішній електронний шар, тим більш він жорсткий і менш здатний до деформації. Саме з цієї причини молекули F_2 і Cl_2 значно слабкіше взаємодіють між собою, ніж молекули важких галогенів. Відповідно до цього молекули важких галогенів значно легше перевести в рідину, а далі – в твердий стан, ніж легкі галогени. Тому в ряду F–Cl–Br–I–At спостерігається перехід від газоподібного стану (F) до твердої речовини (At).

Зміна забарвлення галогенів від світло-зеленого фтору до майже чорного йоду зумовлена особливостями будови електронних оболонок їхніх атомів: пухкість електронної оболонки, тобто рухливість у ній електронів, зростає зі збільшенням атомного радіуса галогену. Отже, якщо легкі галогени відбивають значну частину світлових хвиль, які падають, то важкі галогени більшу частину цих хвиль поглинають (їхня енергія витрачається на збудження слабкозв'язаних електронів). У цьому разі відбивається не все світло, що падає, тому бром і йод мають темне забарвлення.

Внаслідок збільшення розмірів атомів від Флуору до Астату простежується закономірне зниження окиснювальної здатності галогенів і відповідно зростає їх відновна активність. Про це свідчить

зменшення в цьому самому напрямку значень стандартних електродних потенціалів елементів.

Між Хлором і Бромом розміщено 18 елементів, десять з яких належать до d-елементів, тому Бром, на відміну від Флуору і Хлору, має 18-електронний передостанній енергетичний рівень. Ефект d-стиснення призводить до певного порушення монотонності у зміні властивостей елементів та їхніх однотипних сполук. З цієї причини Флуор і Хлор вважають типовими елементами, а решту об'єднують у підгрупу бром.

ФЛУОР

З усіх елементів у вільному стані фтор є найактивнішим. Це упродовж тривалого часу утруднювало його виділення із фторидів. Фтор безпосередньо окиснює всі прості речовини за винятком легких благородних газів (He, Ne, Ar), кисню та азоту з утворенням фторидів. Фторпохідні кисню та азоту можна добути непрямими способами. Внаслідок найвищої серед елементів електронегативності фтор у своїх складних сполуках має ступінь окиснення тільки -1 . Фтор здатний енергійно окиснювати також багато складних речовин, включаючи органічні сполуки. У струмені фтору спалахують і горять такі матеріали, як деревина та гума; навіть азбест (силікат магнезії та алюмінію) реагує із фтором, розжарюючись до білого кольору. Особливого значення набула хімія Флуору в 40-х роках XX ст. у зв'язку з розвитком ядерної енергетики та необхідністю розділення ізоотопів урану з використанням їхніх фторидів.

Флуор трапляється на Землі тільки у вигляді солей фторидної (фтороводневої) кислоти – фторидів. Основна маса Флуору розпилена в різних гірських породах. З окремих його скупчень найбільше значення мають мінерали флюорит (плавиковий шпат) CaF_2 та апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, або $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

У природному мінералі кріоліті $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ вміст Флору (54,3 %) більший, ніж у CaF_2 , але основні його запаси у Гренландії майже повністю вичерпано. У зв'язку з цим нині головним джерелом добування фторидної кислоти та фтору є флюорит CaF_2 .

Чистий CaF_2 утворює безбарвні кристали, температура плавлення яких становить 1402°C . Природний плавиковий шпат часто вміщує різні домішки, включаючи радіоактивні речовини, і забарвлений у зелений, синій, фіолетовий чи інші кольори. Кристали CaF_2 мають

форму, яку називають структурою флюориту, гранецентровані кубічні ґратки, зв'язок атомів Кальцію і Флору іонний.

Основна маса Флуору виділяється з гарячих надр Землі у вигляді HF разом з водяною парою. Середній вміст Флуору в ґрунті становить 0,02 %, у річковій воді – $2 \times 10^{-5} \%$, в океанах – $1 \times 10^{-4} \%$. У тваринних організмах фторидні сполуки містяться переважно у зубах і кістках. Речовина зубів містить близько 0,01 % Флору, причому більша частина припадає на емаль (склад зубної емалі наближається до формули $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$). Для рослинних організмів нагромадження Флуору нехарактерне. Відносно багаті на Флуор цибуля та сочевиця.

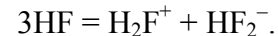
Добова потреба організму у Флуорі становить 1 мг, найбільш сприятлива його концентрація у питній воді – 1 мг/л (менший вміст спричинює розвиток карієсу, більший – крапчастість зубної емалі).

З усіх простих речовин фтор є найсильнішим окисником. Про це свідчить велике значення його стандартного електродного потенціалу:



Враховуючи це, можна стверджувати, що фтор неможливо добути дією на фториди будь-якого іншого елемента.

У сучасній промисловості фтор добувають електролізом безводного HF у середовищі розплавленого KN_2F_3 ($\text{KF} \cdot 2\text{HF}$) за температури $80-120^\circ\text{C}$, рідше – KNHF_2 ($\text{KF} \cdot \text{HF}$) за температури $240-300^\circ\text{C}$. На вугільному аноді виділяється елементарний фтор, а на сталевому катоді – водень. Внаслідок здатності фторидної кислоти HF до утворення стійкого гідрофторид-аніона HF_2^- її іонізація в розплаві відбувається за схемою:



На електродах проходять такі реакції:

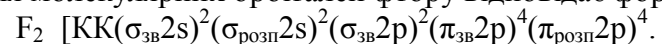


Безводний гідроген фторид (фтороводень) HF практично не проводить електричний струм. З ростом вмісту калій фториду KF та підвищенням температури питома електропровідність системи, $\text{KF}-\text{HF}$ зростає і досягає, для калій гідрофториду KNHF_2 ($\text{KF} \cdot \text{HF}$) за температури 250°C та для калій дигідрофториду KN_2F_2 ($\text{KF} \cdot 2\text{HF}$) за температури 100°C близько $18 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$.

Фтор зберігають і транспортують як у газоподібному стані під тиском, так і в скрапленому. Устаткування для роботи з рідким і газоподібним фтором виготовляють із сталі, міді або алюмінію. Такий

вибір матеріалів зумовлений тим, що на їх поверхні утворюються щільні пасивні плівки фторидів, які захищають конструкційні матеріали від подальшої корозії.

Молекула фтору F_2 двохатомна в усіх агрегатних станах. Конфігурація молекулярних орбіталей фтору відповідає формулі:



Кратність зв'язку в молекулі фтору дорівнює 1, що узгоджується з уявленнями методу валентних зв'язків, згідно з яким зв'язок F–F утворюється внаслідок, перекривання двох одно- електронних 2p-орбіталей атомів. Молекула F_2 має низьку енергію зв'язку. Оскільки в атома Флору відсутні вільні d-орбіталі, які виконували б функцію акцепторів електронів, послаблення зв'язку в молекулі F_2 зумовлене сильним електростатичним взаємним відштовхуванням незв'язуючих р-електронних пар атомів, які не можуть утворити додатковий π -зв'язок за донорно-акцепторним механізмом. Внаслідок низької енергії зв'язку в молекулі F_2 вона легко розкладається на атоми. Наприклад, термічна дисоціація молекулярного фтору характеризується такими значеннями:

Температура t, °C	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700
Ступінь дисоціації, %	0,0005	0,3	4,2	22	60	80	97	99

Молекула F_2 є неполярною. Оскільки між молекулами фтору в конденсованому стані (рідкому і твердому) діють тільки слабкі сили дисперсійної взаємодії, то він має низькі температури плавлення і кипіння. За звичайних умов фтор – блідо-жовтий газ з різким специфічним запахом. Газоподібний фтор розчиняється у рідкому HF, рідкий – необмежено у скрапленому кисні. У природі трапляється тільки один нуклід фтору ^{19}F . Штучно отримано малостійкі ізотопи з масовими числами від 16 до 21.

Наявність лише одного неспареного електрона на останньому енергетичному рівні атома зумовлює деяку подібність Флору до Гідрогену. Як і останній, Флуор у своїх сполуках є одновалентним і утворює двохатомну молекулу простої речовини. Особливість Флуору порівняно з іншими галогенами полягає в тому, що в нього немає d-орбіталей, на які могли б переходити спарені електрони (розпаровуватись), і тому він не може утворювати зв'язки за донорно-

акцепторним механізмом. Перехід же одного електрона на наступний енергетичний рівень, тобто перехід, пов'язаний зі зміною головного квантового числа: $1s^22s^22p^5 \rightarrow 1s^22s^22p^43s^1$ потребує дуже великої затрати енергії (енергія збудження для такого переходу становить 1225,9 кДж/моль) і тому не реалізується за хімічних умов.

За своєю електронегативністю Флор перевищує всі елементи періодичної системи. Приєднуючи додатковий електрон на 2p-підрівень, він досягає стійкої восьмиелектронної конфігурації наступного благородного газу неону, тому у своїх сполуках з іншими елементами він має тільки один ступінь окиснення –1, тобто усі похідні фтору, в тім числі оксигеновмісні, є фторидами.

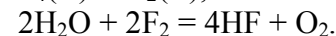
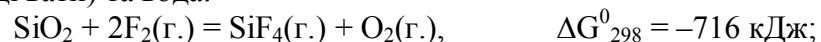
Серед простих речовин молекулярний фтор F_2 – найсильніший окисник. Він окиснює практично всі прості речовини за винятком інертних газів He, Ne, Ar, а також O_2 та N_2 , з утворенням фторидів (реакції кисню та азоту з фтором відбуваються лише під час електророзрядів). Вуглець, силіцій, фосфор, сірка, більшість металів у вигляді порошоків та багато інших речовин займаються в середовищі фтору за температури 20–300 °C.

У сполуках зі фтором елементи виявляють свій вищий ступінь окиснення. Наприклад, із сіркою та фосфором фтор реагує навіть за температури скрапленого повітря (–190 °C):



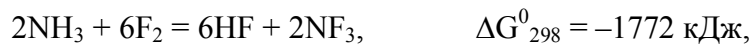
Деякі метали, зокрема нікель, його сплави та мідь, в разі контакту зі фтором вкриваються стійкою до температури 500-600 °C плівкою фторидів, яка гальмує процес їх подальшого окиснення.

У середовищі фтору горять такі стійкі речовини, як скло (у вигляді вати) та вода:



В останній реакції утворені атоми Оксигену реагують не тільки між собою, а й частково з молекулами води та фтору, тому крім газоподібного кисню за цією реакцією завжди утворюються гідроген пероксид, озон та оксиген фторид OF_2 .

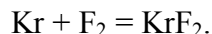
Взаємодія зі фтором водневих сполук типу NH_3 , SiH_4 та інших відбувається енергійно з утворенням фтороводню HF. Наприклад, взаємодія фтору з амоніаком за низьких температур відбувається за такою схемою:



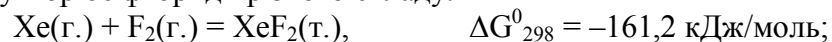
за високих температур та умов термічної нестійкості NF_3 реакція відбувається за рівнянням:



Фтор безпосередньо окиснює навіть важкі благородні гази – криптон Kr, ксенон Xe та радон Rn. Так, криптон окиснюється до криптон (II) фториду KrF_2 :



Більш активний ксенон горить у середовищі фтору і залежно від умов утворює фториди різного складу:



Винятково висока хімічна активність фтору зумовлена низкою причин. По-перше, для фтору характерна значна міцність зв'язків, які він утворює з іншими елементами, наприклад $\text{E-H-F} = 565 \text{ кДж/моль}$, $\text{E-Si-F} = 582 \text{ кДж/моль}$. Це зумовлено великою електронегативністю Флору та малим розміром його атома, що забезпечує значний внесок іонної частки в утворені ним ковалентні зв'язки. Останнє, як відомо, сприяє істотному їх зміцненню. По-друге, внаслідок малої міцності зв'язку в молекулах F_2 реакції за участю фтору відбуваються з малою енергією активації ($E_a \leq 4 \text{ кДж/моль}$), що зумовлює високу швидкість процесів.

Ступені окиснення Флуору та основні типи його сполук можна подати такою схемою:

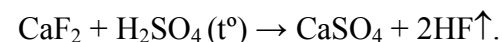
0	F_2
-1	$\text{HF}, \text{SiF}_4, \text{H}_2[\text{SiF}_6], \text{Na}_3[\text{AlF}_6], \text{OF}_6, (-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$

Взаємодія між фтором і воднем відбувається з вибухом навіть у темряві і за низьких температур за механізмом радикальних процесів. Безбарвне полум'я, яке виникає під час взаємодії вихідних речовин, може досягати температури 4500°C :

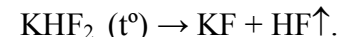


тому ця реакція не має практичного застосування для добування фтороводню, хоча принципово її можна використовувати для створення реактивної тяги.

Зазвичай фтороводень отримують взаємодією кальцій фториду (флюориту) з концентрованою сульфатною кислотою під час нагрівання:



Для лабораторного добування чистого фтороводцю HF та фторидів металів зручно використовувати процес термічного розкладу гідрофторидів:



Фтороводень – безбарвна речовина ($t_{\text{кип}} = 19,52^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -83,36^\circ\text{C}$). За температури, що перевищує температуру кипіння, HF є безбарвним, дуже отруйним газом. Небезпека роботи з фтороводнем посилюється тим, що він має порівняно слабкий запах. Потрапляння рідкого HF на шкіру спричиняє найтяжче ураження, оскільки він легко розчиняє білки і глибоко проникає в тканини. При цьому виникають дуже болісні й тяжкі опіки, що довго гояться (особливо під нігтями).

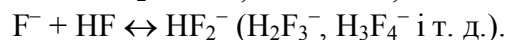
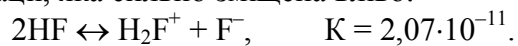
Хімічний зв'язок у молекулі HF має відносно малу довжину (92 пм) і високу енергію (565 кДж/моль), тому фтороводень є дуже стійкою сполукою, його термічна дисоціація на атоми стає помітною лише за температури 3500°C .

Молекула HF полярна, що визначається її великим дипольним моментом ($\mu = 0,64 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$), який перевищує дипольні моменти води ($\mu = 0,61 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$) та амоніаку ($\mu = 0,494 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$). Якщо припустити, що полярність молекули HF визначається полярністю її зв'язку, то розрахунки ефективних зарядів атомів дають значення $\delta\text{H} = +0,43$, $\delta\text{F} = -0,43$. Великі ефективні заряди вказують на високу частку іонності зв'язку, що зумовлено великими значеннями електронегативності Флору та різниці між електронегативностями атомів Флору і Гідрогену. Іонно-ковалентний резонанс сприяє зростанню загальної енергії зв'язку.

Фтороводень характеризується здатністю до асоціації завдяки утворенню водневих зв'язків. У газовій фазі за високих температур молекула фтороводню мономерна, за нижчих – утворює асоціати різного складу $(\text{HF})_n$. У цьому разі фтороводень існує у вигляді нескінченних зигзагоподібних ланцюгів.

Аналогічні зигзагоподібні ланцюги з молекул фтороводню існують також у твердому його стані (валентний кут 120° , довжина зв'язку F-H становить 100 пм, зв'язку $\text{F}\cdots\text{H}$ – 155 пм). Енергія водневих зв'язків між молекулами HF дорівнює близько 42 кДж/моль, тобто вони

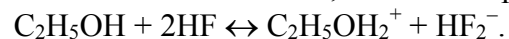
міцніші, ніж водневий зв'язок між молекулами H_2O . Цим і зумовлене те, що навіть у газоподібному стані фтороводень складається із суміші полімерів $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$, $(\text{HF})_4$, $(\text{HF})_5$, $(\text{HF})_6$. За температури кипіння молекули фтороводню мають середній склад $(\text{HF})_4$. В міру подальшого підвищення температури пари асоціативні агрегати поступово руйнуються і їхня середня молярна маса зменшується. За температури понад 90°C молярна маса фтороводню досягає стійкого значення 20 г/моль , що свідчить про мономерний склад речовини ($M(\text{HF}) = 20\text{ г/моль}$). Рідкий HF є безбарвною рухливою і легкокиплячою рідиною. Він має різкий запах, димить на повітрі (внаслідок утворення з парою води дрібних крапель розчину), сильно роз'їдає стінки дихальних шляхів. Чистий фтороводень за температури 0°C має дуже низьку електропровідність $1,6 \cdot 10^{-4} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$. У рідкому HF реалізується рівновага самоіонізації, яка сильно зміщена вліво:



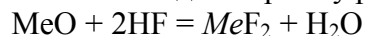
Рідкий фтороводень має велику діелектричну проникність ($\epsilon_{\text{HF}} = 83,6$ за температури 0°C). Це сильний іонізуючий розчинник, який добре розчиняє неорганічні та органічні сполуки, причому розчини останніх часто мають високу електропровідність. У ньому розчиняються фториди, сульфати та нітрати s-елементів I групи, дещо меншою мірою – аналогічні сполуки s-елементів II групи. Електропровідність розчинів у рідкому фтороводні виникає насамперед внаслідок протонування розчиненої речовини: розчинені речовини, відбираючи від молекул HF протони, збільшують у середовищі концентрацію негативно заряджених іонів HF_2^- , тобто поведуться як основи, наприклад:



Навіть індиферентний у воді етанол у рідкому фтороводні виявляється такою самою сильною основою, як калій гідроксид у воді:



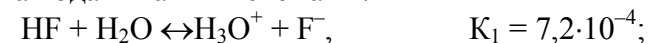
Хімічна активність фтороводню значною мірою залежить від відсутності чи наявності води. Сухий HF не діє на більшість металів, не реагує він і з оксидами металів. Проте, якщо реакція фтороводню з оксидом MeO розпочнеться хоча б якоюсь мірою, то далі вона піде із самоприскоренням, оскільки внаслідок перебігу реакції:



кількість води збільшується. Таке явище прискорення реакцій за рахунок каталітичного впливу її продуктів називають автокаталізом.

Фтороводень необмежено розчиняється у воді, при цьому виділяється значна кількість теплоти ($58,5\text{ кДж/моль}$). Для нього характерне утворення азеотропної суміші, яка містить $38,3\%$ HF і кипить за температури 112°C .

На відміну від інших дуже сильних галогеноводневих кислот (HCl , HBr , HI) водний розчин фтороводню, який називають фторидною (фтороводневою, або плавиковою) кислотою, є кислотою середньої сили. Незважаючи на значну частку іонності зв'язку в молекулах HF , вони не забезпечують того рівня дисоціації, якого можна було б очікувати. Аномальну поведінку плавикової кислоти пояснюють великою міцністю зв'язків $\text{H}-\text{F}$ та здатністю полярних молекул HF до асоціації за рахунок утворення водневих зв'язків. Система водневих зв'язків закріплює стан атомів Гідрогену і тим самим утруднює дисоціацію HF у воді. Отже, дисоціація фтороводню на іони потребує значної додаткової енергії, яка необхідна для розриву водневих зв'язків. Іони F^- , які утворюються у первинному акті дисоціації, сполучаються водневими зв'язками з недисоційованими молекулами HF та утворюють складніші частинки. Рівновагу процесів дисоціації фтороводню у водних розчинах можна подати такими схемами:

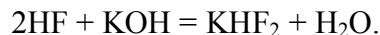


Внаслідок дисоціації у водних розчинах HF утворюються стійкі гідрофторид-іони HF_2^- . Порівняння констант рівноваги показує, що в не дуже розбавлених розчинах плавикової кислоти аніонів HF_2^- міститься значно більше, ніж F^- :

C, моль/л	[HF]	[H ⁺]	[F ⁻]	[HF ₂ ⁻]
0,100	0,084 (84 %)	0,007 (7 %)	0,006 (6 %)	0,003 (3 %)
1,00	0,880 (88 %)	0,060 (6 %)	0,010 (1 %)	0,050 (5 %)

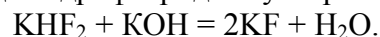
Значна міцність водневих зв'язків зумовлює той факт, що під час нейтралізації розчинів плавикової кислоти утворюються гідрофториди, які добре кристалізуються з розчинів і плавляться без розкладу,

наприклад KHF_2 ($t_{\text{пл}} = 239^\circ\text{C}$), KH_2F_3 ($t_{\text{пл}} = 62^\circ\text{C}$), KH_3F_4 ($t_{\text{пл}} = 66^\circ\text{C}$), KH_4F_5 ($t_{\text{пл}} = 72^\circ\text{C}$):



Аніон HF_2^- у кристалах солі KHF_2 має лінійну структуру з однаковими відстанями (113 пм) між центральним атомом Гідрогену та двома кінцевими атомами Флуору – в ньому існує так званий симетричний водневий зв'язок. Однаковою є також енергія зв'язків Гідрогену з кожним атомом Флору, яка дорівнює 113 кДж/моль і наближається до енергії ковалентних зв'язків. Отже, в іоні HF_2^- існують два рівноцінних частково водневих і частково ковалентних зв'язки. На відміну від лінійного іона HF_2^- складнішими є гідрофторид-іони, наприклад H_2F_3^- . Вони мають зигзагоподібну будову, яка утворюється за участю водневих зв'язків.

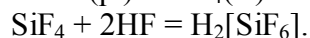
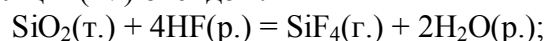
За подальшого додавання до розчину луку відбувається поступова нейтралізація гідрофторидів з утворенням фторидів:



У здатності плавикової кислоти утворювати стійкі кислі солі полягає її принципова відмінність від інших галогеноводневих кислот, які взагалі не утворюють кислих солей. Під час прожарювання тверді гідрофториди розкладаються, тому, як було зазначено вище, їх можна використовувати для лабораторного добування чистого фтороводню:



Характерною особливістю плавикової кислоти є її здатність взаємодіяти з силіцієм (IV) оксидом:



Перебігом цих реакцій пояснюється руйнівна дія HF та його розчинів на кварц і скло, тому плавикову кислоту зберігають не в скляному посуді, а в місткостях, виготовлених зі свинцю, фторопласту, каучуку або поліетилену. Водночас цю властивість плавикової кислоти використовують для травлення скла (виготовлення матового скла, а також нанесення на нього різних малюнків).

Фториди добувають дією розчину HF на оксиди, гідроксиди, карбонати, активні метали, а також за реакціями між простими речовинами. Дуже велика електронегативність Флуору та малі іонний радіус і поляризованість його аніона зумовлюють високий ступінь іонності зв'язків Флуору. Цим пояснюють той факт, що фториди металів є найбільш тугоплавкими і термічно стабільними порівняно з

іншими галогенідами. Для прикладу нижче наведено енергій Гіббса утворення низки аналогічних галогенідів кальцію та їх температури плавлення і кипіння:

Галогенід кальцію	CaF_2	CaCl_2	CaBr_2	CaI_2
$\Delta G_{\text{F} 298}^0$, кДж/моль	–1168,5	–749,4	–666,6	–533,1
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	1419	772	760	575
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	~2530	~1960	810	760

Дуже висока міцність кристалічних ґраток зумовлює малу розчинність фторидів у воді. Так, за температури 18°C у 100 г води розчиняється 0,0015 г CaF_2 , тоді як солі кальцію з іншими галогенами добре розчинні. Розчинними є лише фториди лужних металів (за винятком LiF), а також фториди аргентуму, алюмінію, стануму і меркурію. Величини радіусів іона фтору F^- (136 пм) та іона O^{2-} (140 пм) близькі, тому численні фториди та оксиди з іонною будовою мають подібні склад і кристалічну структуру.

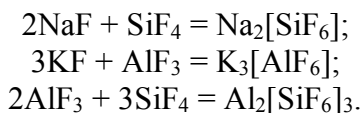
Більшість фторидів металів з низькими ступенями окиснення металу добувають із плавикової кислоти за реакціями обміну, фториди металів з високими ступенями окиснення та неметалів найчастіше отримують фторуванням простих речовин або нижчих фторидів. Подібно до оксидів фториди поділяють на основні, кислотні та амфотерні. Фториди металів з переважно іонним зв'язком у реакціях поведуться як основні сполуки. Фториди неметалів, а також металів з високими ступенями окиснення мають переважно ковалентний зв'язок і за хімічною природою є кислотними. На відміну від дуже твердих і тугоплавких іонних фторидів вони за звичайних умов є газами, рідинами або легкоплавкими твердими речовинами. Це зумовлено тим, що вони утворюють переважно молекулярні кристалічні ґратки, в яких між ковалентними молекулами діють лише слабкі сили міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса, наприклад:

Фторид	SiF_4	ClF_5	SF_6	TaF_5	MoF_6	ReF_6
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	–86,8	–103	–51	97	17,6	18,5
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	–95 (субл.)	–14	–64 (субл.)	229,2	33,88	33,7

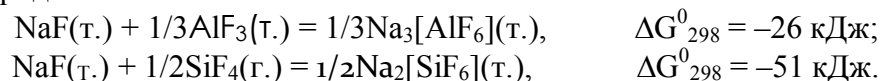
Проміжне положення між іонними та ковалентними фторидами займають фториди з високим ступенем полярності зв'язку, які можна назвати іонно-ковалентними сполуками. За хімічною природою вони амфотерні. Поступовий перехід від іонних основних фторидів до іонно-ковалентних амфотерних і далі – до ковалентних кислотних фторидів на прикладі елементів III періоду можна подати такою схемою:

NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆
Основні		Амфотерний	Кислотні		

Основні та кислотні фториди під час взаємодії між собою або з амфотерними фторидами утворюють аніонні комплексні фториди, наприклад:



Отже, в міру послаблення металічних властивостей елементів та іонного характеру їх зв'язку з фтором закономірно зменшується основна і посилюється кислотна функція фторидів. Експериментальні дані свідчать про те, що в разі зростання кислотної функції фторидів зменшується значення ΔG^0 процесу їх взаємодії з основними фторидами:

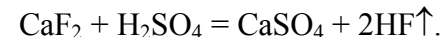


Невеликі розміри фторид-іона зумовлюють утворення комплексів з великими координаційними числами. Наприклад координаційне число фторидного комплексу алюмінію $[\text{AlF}_6]^{3-}$ дорівнює 6, а хлоридного комплексу $[\text{AlCl}_4]^-$ внаслідок більшого розміру хлорид-іона – тільки 4.

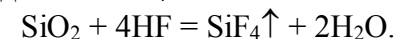
Фторидні комплекси металів надзвичайно численні та різноманітні. Для практики дуже велике значення має кріоліт. $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, який використовують у промисловому виробництві алюмінію. Кріоліт – це кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 1009^\circ\text{C}$. Його кристалічна ґратка побудована з октаедричних іонів $[\text{AlF}_6]^{3-}$ та іонів Na^+ .

Оскільки майже всі природні запаси кріоліту вичерпано, то його добувають штучно. Основною сировиною є плави́ковий шпат CaF_2 . Його збагачують до вмісту 95-96 % CaF_2 , нагрівають у трубчастих

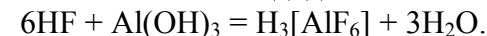
печах із сульфатною кислотою до температури 200°C , отримуючи при цьому гіпс та фтороводень:



Домішки силіцій (IV) оксиду SiO_2 у плави́ковому шпаті реагують з HF з утворенням газоподібного SiF_4 :



До очищеної плави́кової кислоти додають алюміній гідроксид:

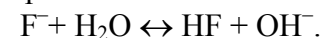


Після цього $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$ нейтралізують содою й отримують штучний кріоліт:

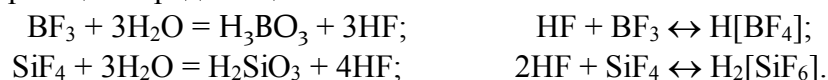


Осад кріоліту після фільтрування й висушування за температури 150°C використовують для приготування, електролізу для одержання алюмінію.

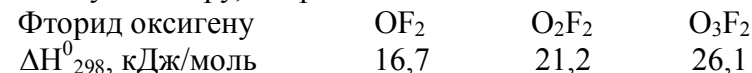
Основні розчинні фториди як солі кислоти середньої сили зазнають часткового оборотного гідролізу за аніоном. Так, на відміну від інших галогенідів лужних металів, наприклад NaCl , фториди натрію і калію утворюють лужні розчини:



Кислотні фториди гідролізують практично повністю, зумовлюючи кислу реакцію середовища:



В інтервалі температур 100-1000 К фтор з киснем безпосередньо не реагує. На відміну від інших галогенів він також не утворює оксигеновмісних кислот. Більшість відомих сполук Флуору з Оксигеном – це малостійкі речовини, які існують лише за низьких температур. Оскільки Флуор більш електронегативний, ніж Оксиген, останній у цих сполуках має позитивний заряд, і саме тому їх правильно називати фторидами оксигену. Фториди оксигену – це єдині ендотермічні сполуки Флору, наприклад:



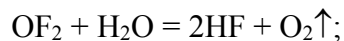
З усіх оксиген фторидів за кімнатної температури існує лише OF₂, який утворюється за звичайних умов під дією фтору на 2 %-й розчин луґу:



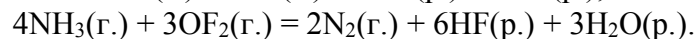
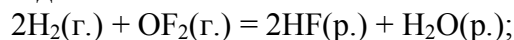
Оксиген фторид OF_2 – токсичний газ світло-жовтого кольору з характерним запахом фтору ($t_{\text{кип}} = -145\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -224\text{ }^\circ\text{C}$).

Атоми у OF_2 сполучені між собою рівноцінними ковалентними зв'язками, тому молекула має структуру рівнобедреного трикутника з валентним кутом 103° і довжиною зв'язку 142 пм , полярна. Середня енергія зв'язку $\text{O}-\text{F}$ становить $188,3\text{ кДж/моль}$.

Фторид OF_2 стійкий до температури $200\text{ }^\circ\text{C}$, за вищих температур розкладається на O_2 і F_2 . Він погано розчиняється у воді ($7 : 100$ за об'ємом за температури $0\text{ }^\circ\text{C}$), за кімнатної температури дуже повільно реагує з водою і досить швидко – з лужними розчинами з виділенням кисню:

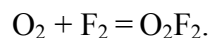


Фторид оксигену OF_2 – дуже сильний окисник (за рахунок позитивно поляризованого Оксигену), його взаємодія з CO , H_2 , галогенідами, вуглеводнями, вуглецем тощо відбувається дуже бурхливо, наприклад:

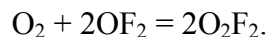


Відомі також інші фториди оксигену загальної формули O_nF_2 ($n = 2-6$), наприклад O_2F_2 , O_3F_2 , які утворюються під час пропускання електричного розряду високої напруги крізь суміш кисню і фтору за зниженого тиску і низької температури. Ці фториди оксигену можуть існувати лише за дуже низьких температур і повністю розкладаються на прості речовини вже за температур, набагато нижчих за звичайну. Так, період напіврозкладу жовто-оранжевих кристалів O_2F_2 за температури $-50\text{ }^\circ\text{C}$ становить усього 3 год.

Наприклад, для добування O_2F_2 ($t_{\text{пл}} = -163,5\text{ }^\circ\text{C}$, за вищої температури – червона рідина, за температури понад $-78\text{ }^\circ\text{C}$ розкладається на O_2 і F_2) суміш кисню і фтору в співвідношенні $1 : 1$ пропускають за низького тиску крізь охолоджувану рідким азотом до $-180\text{ }^\circ\text{C}$ трубку й одночасно вмикають електричний розряд високої напруги:

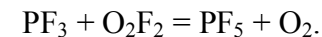
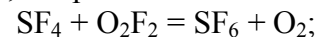


За іншим способом суміш O_2 і OF_2 опромінюють ультрафіолетовим світлом:

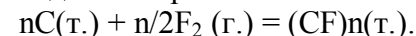


У молекулі O_2F_2 довжина зв'язків між атомами Оксигену становить $121,7\text{ пм}$, що практично дорівнює довжині ковалентного зв'язку в молекулі O_2 (121 пм). Це дає змогу припустити, що приєднання до молекули O_2 двох атомів Флуору істотно не змінює її внутрішньої структури, а молекулі O_2F_2 приписати будову з чотиривалентним Оксисеном.

Фторид оксигену O_2F_2 – дуже сильний окисник і фторувальний агент. Його реакції відбуваються бурхливо навіть за дуже низьких температур, наприклад:



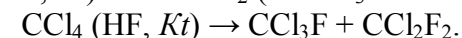
Однією з сполук фтору з карбоном є фторований графіт $(\text{CF})_n$ – білий порошок, який утворюється внаслідок реакції вуглецю (графіту) з газоподібним фтором під час нагрівання:



Енергія зв'язку $\text{C}-\text{F}$ у фторованому графіті становить $460-480\text{ кДж/моль}$, що збігається з енергією ковалентного зв'язку $\text{C}-\text{F}$ у молекулах звичайних карбон фторидів (фторвуглеців). Це дає змогу припустити, що у фторованому графіті атоми Флуору сполучені з атомами Карбону міцним ковалентним зв'язком. Як відомо, у графіті атоми Карбону перебувають у стані sp^2 -гібридизації й утворюють плоскі шари з конденсованих шестикутників. Внаслідок приєднання атомів фтору атоми вуглецю переходять у стан sp^3 -гібридизації, площинна будова шарів порушується і вони набувають зигзагоподібної форми.

Внаслідок малої енергії взаємодії між шарами у $(\text{CF})_n$ відстань між ними залежно від сировини та умов синтезу змінюється в межах $568-850\text{ пм}$, тому фторований графіт широко застосовують як тверде мастило. Фторований графіт – це хімічно та термічно стійкий гідрофобний неорганічний полімер з діелектричними властивостями.

Хлорфторвуглеці добувають частковим заміщенням атомів Хлору в хлорвуглецях на атоми Флуору за участю HF та за наявності каталізаторів Kt , наприклад:



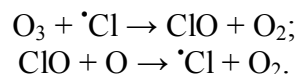
Такі сполуки хімічно стійкі й термостабільні, нешкідливі для живих організмів. Їх використовують як холодоагенти (фреони) у побутовому та промисловому холодильному устаткуванні. Завдяки своїм високим експлуатаційним властивостям вони замінили небезпечні

NH₃ і SO₂ та створили умови для масового використання холодильної техніки.

Водночас значна їх стійкість, яка позитивно характеризує хлорфторвуглеці як фреони, виявилася небажаною з погляду екологічної безпеки. Оскільки хлорфторвуглеці, потрапляючи в атмосферу, не руйнуються, відбуваються їх поступове накопичення та постійна дифузія у стратосферу, де вони розкладаються за вільнорадикальним механізмом під дією сонячної радіації з утворенням атомів Хлору, наприклад:

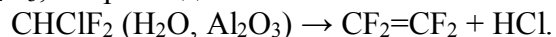


Атоми Хлору каталізують процес розкладу озону, який міститься у стратосфері і захищає тваринний і рослинний світ Землі від згубного для всього живого ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі 280–320 нм:

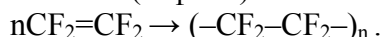


З цієї причини доводиться обмежувати використання хлорфторвуглеців.

Вихідною сировиною для добування фторопластів є тетрафторетилен CF₂=CF₂. Його одержують піролізом CHClF₂ за температури 650 °C або розкладом CHClF₂ водяною парою за наявності каталізатора Al₂O₃, наприклад:



Під час полімеризації тетрафторетилену за наявності каталізаторів за радикальним механізмом утворюється політетрафторетиленова смола (тефлон):



Такі полімери мають високу термічну стійкість. Вони не змінюють своїх механічних властивостей після тривалого нагрівання за температури 250 °C. Найважливішою особливістю фторопластів є виняткова хімічна стійкість. За цим показником вони перевищують усі відомі нині синтетичні смоли. Вони не змінюються під дією жодних розчинників за температури їх кипіння. Царська горілка за температури 50 °C, олеум за температури 80 °C, концентрована сульфатна кислота за температури 300 °C та 50 %-й водний розчин NaOH за температури 100 °C не руйнують ці полімери. Відомі лише два реагенти, які впливають на них: розплавлений металічний натрій за температури 200 °C і газоподібний фтор за температури понад 150 °C.

Газоподібний фтор почали використовувати у великих кількостях під час другої світової війни у зв'язку з інтенсивним розвитком ядерних досліджень. Проблема полягала у необхідності розділення нуклідів урану ²³⁵U і ²³⁸U та виділення ²³⁵U, який є джерелом атомної енергії. Природний уран майже повністю складається з нукліда ²³⁸U, а вміст ²³⁵U у ньому не перевищує 0,7 %. Для вилучення цієї невеликої кількості ²³⁵U у чистому вигляді природний уран фторуванням його оксиду переводять у леткий гексафторид урану UF₆, після чого ²³⁵UF₆ і ²³⁸UF₆ відокремлюють один від одного, використовуючи невелику різницю у швидкостях їх дифузії. Нині фтор є необхідною допоміжною сировиною у виробництві ядерного палива для атомних електростанцій.

Фтороводень HF використовують як вихідну сировину для добування більшості неорганічних та органічних сполук фтору. Значна частина HF йде на виробництво фторполімерів, хлорфторвуглеців (фреонів), інших органічних сполук фтору, а також елементарного фтору. Велику кількість HF використовують для добування синтетичного кріоліту. У багатьох країнах постійно зростає використання HF на потреби ядерної енергетики. Велике значення мають такі сфери застосування HF, як обробка поверхні металів, травлення поверхні напівпровідників в електронних приладах тощо.

Штучний кріоліт Na₃[AlF₆] є найбільш багатотоннажним компонентом електроліту для електролітичного добування алюмінію. Сфера промислового використання фтору значно розширилася внаслідок потреби в гексафториді сульфуру SF₆. Ця газоподібна речовина має електроізоляційні властивості, тому її широко використовують як наповнювач в електричних та електронних приладах.

Фторований графіт (CF)_n має цінні властивості твердого мастильного матеріалу з високою термічною і хімічною стійкістю, а також підвищеною гідрофобністю. На відміну від поширених твердих мастил (графіту та сульфиду молибдену MoS₂) він зберігає добрі мастильні властивості в середовищах різного складу, у вакуумі та за високих температур.

Тефлон, який було синтезовано у 1938 р., нині становить основну частину загального обсягу виробництва фторопластів. Пізніше були синтезовані нові типи фторопластів, наприклад політрифторхлоретилен (-CF₂-CClF-)_n. Особливістю фторовмісних полімерів є їх

термостійкість та стійкість проти дії хімічних реагентів, тому їх широко використовують для виготовлення різних прокладок, електроізоляційних матеріалів та покриттів. Завдяки високій окиснювальній здатності фторид оксигену OF_2 цікавий як окисник ракетного палива. Він сумісний як з паливом вуглеводневого типу, так і з гідразином, скрапленим воднем тощо. Всі фториди оксигену – ефективні фторувальні агенти. Органічні сполуки Флору застосовують як фармацевтичні препарати (протиухлинні, психотропні та ін.).

ХЛОР

Хлор є другим типовим елементом VII групи. Він розміщений у третьому періоді і порівняно з Флуором має більший атомний радіус і, відповідно, менші енергію іонізації та електронегативність, що визначає фізичні і хімічні властивості хлору та його сполук. Основна його відмінність від Флуору полягає в тому, що його атом має вільний d-підрівень, який зумовлює здатність Хлору до утворення зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, різко збільшує валентні можливості елемента.

За величиною електронегативності хлор поступається лише Флуору та Оксигену. Приєднання електрона до ізольованого атома Хлору супроводжується виділенням енергії, тому для Хлору характерний ступінь окиснення -1 . На противагу Флуору, який не має позитивних ступенів окиснення, у Хлору, як у менш електронегативного елемента, в разі утворення зв'язків з більш електронегативними атомами можливі ступені окиснення від $+1$ до $+7$. Вищий ступінь окиснення відповідає загальному числу валентних електронів.

Хлор на Землі є досить поширеним елементом, він трапляється переважно у вигляді хлоридів – сполук із найстійкішим ступенем окиснення Хлору. Найважливішими мінералами є кам'яна сіль (галіт) NaCl , сильвін KCl , сильвініт $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо. У великій кількості хлориди містяться в морській воді (до 2,5 % (мас.) NaCl).

Джерелом основної маси Хлору на земній поверхні були гарячі надра Землі, з яких навіть дотепер виділяються мільйони тонн HCl внаслідок вулканічної діяльності. Вимивання хлоридів із гірських порід сприяло їх накопиченню в морях, після висихання яких утворювалися

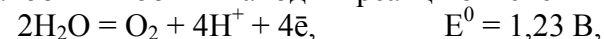
значні поклади, насамперед NaCl , які є сировиною для добування хлору та хлоридів.

Виділення хлору за реакцією К. В. Шеєле можливе в природі – в тих родовищах, де поєднуються, наприклад, піролюзит MnO_2 , хлориди металів та пірит FeS_2 , окиснення якого супроводжується утворенням сульфатної кислоти. Таке поєднання руд виявлено в багатьох місцях, зокрема в золотоносних покладах, що дало підставу приписати Хлору вирішальну роль у геохімічній міграції золота.

У промисловості хлор добувають електролізом концентрованих водних розчинів NaCl (значно рідше – інших хлоридів або розплавів). Хлор виділяється на титанових анодах внаслідок електрохімічного окиснення хлорид-іонів:



Щоб запобігти побічній анодній реакції окиснення води:



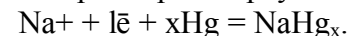
електроліз проводять за високої густини анодного струму (понад 1000 А/м^2). Завдяки цьому частка струму, який витрачається на побічний процес утворення кисню, зазвичай не перевищує 0,5–3 %.

На твердому сталевому катоді відбувається електрохімічна реакція утворення газоподібного водню, а в розчині біля катода (у катодіті) накопичується луг NaOH :

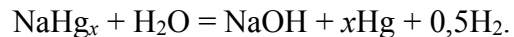


Отже, електрохімічний метод одержання хлору дає змогу одночасно отримувати кілька цінних продуктів. Існують два принципово різні способи добування хлору та луку електролізом водних розчинів натрій хлориду. Перший із них – електроліз із твердим катодом полягає в електролізі концентрованого розчину NaCl із залізним катодом та вугільним анодом. У цьому разі на катоді виділяється водень та утворюється луг, а на аноді виділяється хлор (як показано вище). Для змішуванню продуктів електролізу катодна та анодна частини електролізера розділені діафрагмою.

Другий спосіб добування хлору і луку з концентрованих водних розчинів NaCl полягає у використанні електролізу із ртутним катодом. Анодна реакція тут аналогічна попередній, але на відміну від неї на ртутному катоді виділяється металічний натрій, який утворює амальгаму, тобто розчин натрію в рідкій ртуті:



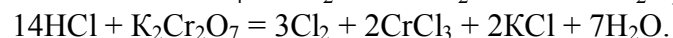
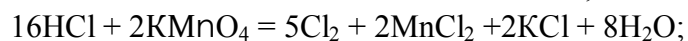
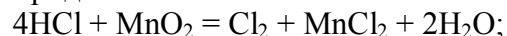
Побічна катодна реакція виділення водню на ртуті (амальгамі) відбувається з дуже малою швидкістю порівняно з основним у цьому способі катодним процесом відновлення катіонів натрію. Переробляти амальгаму натрію можна кількома способами. Найчастіше її піддають розкладу водою, отримуючи луг та ртуть (останню знову повертають у процес):



За іншим способом можна відігнати ртуть і одержати металічний натрій. Можливість добування хлору без еквівалентної кількості лугу є важливою особливістю способу добування хлору із ртутним катодом, оскільки зростання потреби у хлорі перевищує аналогічну потребу лугу. Крім того, спосіб із ртутним катодом дає змогу добувати луг високого ступеня чистоти, що важко реалізувати у способі із твердим катодом.

Сухий хлор практично не окиснює залізо, тому його зберігають і транспортують у сталевих балонах під тиском близько 0,608 МПа.

У лабораторних умовах хлор зазвичай добувають окисненням концентрованої хлоридної кислоти сильними окисниками, наприклад:



Перша з наведених реакцій цікава тим, що саме за нею в 1774 р. К. В. Шеєле вперше добув хлор. Особливість третьої реакції полягає в тому, що вона відбувається лише під час нагрівання (внаслідок близьких значень стандартних електродних потенціалів напівреакцій) і припиняється за звичайних умов. Це забезпечує її зручність для лабораторного добування хлору.

За звичайних умов хлор – жовто-зелений газ з різким запахом. Токсичний, гранично допустима концентрація хлору в повітрі становить 0,005 мг/дм³, що відповідає 0,00003 % (за об'ємом), концентрація 2 мг/дм³ викликає швидку смерть. Рідкий хлор спричинює тяжкі опіки, а газоподібний сильно подразнює різні органи організму людини, особливо очі та дихальні шляхи. Він взаємодіє з водою, що міститься в очах, легенях і слизових оболонках органів дихання й утворює з нею хлоридну і хлорнуватисту кислоти. Симптомами отруєння хлором є печіння в очах та органах дихання, безперервний кашель.

Молекула хлору Cl₂ складається з двох атомів, неполярна. Енергія зв'язку Cl–Cl у ній значно перевищує енергію зв'язку в молекулі F₂. Це зумовлено низкою причин. З одного боку, як було зазначено вище, в молекулі F₂ незв'язуючі електронні пари обох атомів відштовхуються сильніше, ніж у більшій за розміром молекулі Cl₂. З іншого боку, в молекулі хлору зв'язок між атомами значно зміцнюється завдяки додатковому π-зв'язуванню за рахунок неподіленої пари електронів одного атома та вільної 3d-орбіталі другого. Додаткове π-зв'язування виникає за донорно-акцепторним механізмом, коли кожний атом Хлору одночасно є і донором, і акцептором електронної пари (дативний зв'язок). У цьому разі відбувається лише часткове перенесення електронної густини на d-орбіталі атома-партнера за зв'язком, і тому кратність зв'язку менша за 1,5 (вважають, що вона становить 1,12). Здатність вільних 3d-орбіталей одного з атомів Хлору до часткового перекривання з p-орбіталами другого атома Хлору за π-типом.

Порівняно з атомом Флуору атом Хлору має більше число енергетичних рівнів і більший атомний радіус, тому зовнішні електрони слабше зв'язані з ядром. Це зумовлює відповідне зростання поляризованості молекули хлору та більшу її здатність до дисперсійної міжмолекулярної взаємодії у конденсованому стані. Як наслідок хлор порівняно з фтором має вищі температури плавлення і кипіння (табл. 8).

Хлор обмежено розчиняється у воді (за звичайних умов 2 об'єми хлору розчиняються в 1 об'ємі води). Такий слабкий насичений розчин хлору у воді називають хлорною водою.

Таблиця 8 - Розчинність хлору у воді

Температура, °C	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Розчинність (об'ємів Cl ₂ на 1 об'єм H ₂ O)	4,6	3,1	2,7	2,3	2,0	1,8	1,4	1,2	1,0

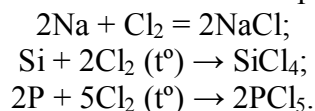
Хлор обмежено розчиняється у воді (за звичайних умов 2 об'єми хлору розчиняються в 1 об'ємі води). Такий слабкий насичений розчин хлору у воді називають хлорною водою. За температури, нижчої від 10 °C, з насиченого хлором водного розчину випадають зеленкувато-жовті кристали складу Cl₂·8H₂O. Відомий також гідрат Cl₂·6H₂O. Обидві ці сполуки є клатратами. Значно краще неполярний молекулярний хлор

розчиняється в неполярних розчинниках, наприклад за звичайних умов в 1 об'ємі CCl_4 розчиняється близько 50 об'ємів хлору.

Клатрати, або сполуки включення, утворюються вкоріненням молекул одного сорту в порожнини кристалічного каркаса, побудованого з молекул іншого сорту. Решітчасті клатрати існують тільки у кристалічному стані, молекулярні – також і в розчині. Між молекулами у клатраті найчастіше практично немає іншої взаємодії крім вандерваальсівської. Термодинамічна стійкість клатратів зумовлена підхожою геометрією розміщення молекул у порожнинах каркаса, внаслідок чого слабка міжмолекулярна взаємодія забезпечує виграш енергії у 20-50 кДж/моль у разі їх утворення (порівняно з енергією компонентів у вільному стані).

У природних сполуках містяться два стабільних нукліди хлору: ^{35}Cl (75,53 %) та ^{37}Cl (24,47 %). Крім цього, існують штучні радіоактивні ізотопи.

Хлор – активний окисник, він безпосередньо взаємодіє з більшістю неметалів (крім благородних газів, вуглецю, азоту та кисню), а також з переважною більшістю металів, легко окиснює багато складних речовин. Наприклад, натрій миттєво згоряє у середовищі хлору, під час нагрівання окиснюються інші прості речовини:

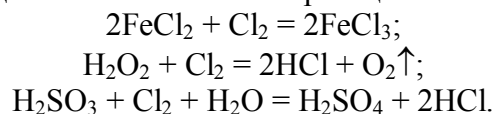


За температури понад 500 °C відносно хлору нестійкими є всі метали і сплави. За кімнатної температури сухий хлор не реагує із залізом, тому його зберігають і транспортують у сталевих балонах. Цю саму хімічну властивість хлору використовують для зняття олова з консервних банок: олово взаємодіє із сухим хлором, а залізо – ні. Аналогічну технологію використовують для вилучення алюмінію з металобрухту.

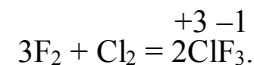
Хлор легко окиснює речовини в розчині. Його високу окиснювальну здатність можна схарактеризувати значенням стандартного електродного потенціалу:



Як приклади можна навести такі реакції:



Відновні властивості елементарний хлор виявляє лише під час взаємодії із фтором, і залежно від умов утворює різні фторопохідні, наприклад:



Крім цього, утворюються ClF , ClF_5 .

У водному розчині хлору відбувається оборотна реакція його самоокиснення-самовідновлення (диспропорціювання) з утворенням двох кислот – хлоридної (соляної) HCl та гіпохлоритної (хлорнуватистої) HOCl :



Кислоти HCl і HOCl можуть взаємодіяти між собою з утворенням хлору і води, тому ця реакція оборотна. Стан рівноваги встановлюється, коли прореагує близько 1/3 розчиненого хлору. З цієї причини концентрація хлорнуватистої кислоти в розчині досягає лише 0,03 моль/л, тобто за кімнатної температури в насиченому водному розчині хлору близько 70 % хлору перебуває у вигляді Cl_2 , решта – взаємодіє за наведеною вище реакцією.

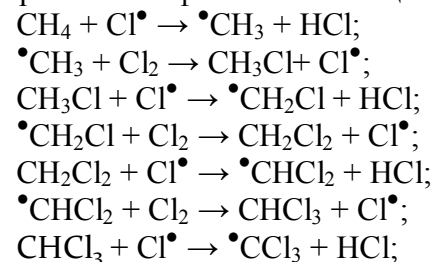
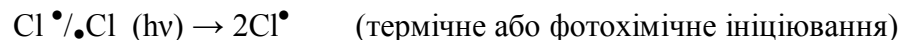
У разі додавання лугів за рахунок зв'язування протонів рівновага зміщується вправо, тому розчинення хлору в лужному середовищі практично повністю завершується утворенням продуктів нейтралізації кислот – хлоридів і гіпохлоритів:

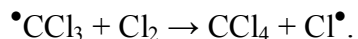


або в іонній формі:



Пряме хлорування органічних речовин широко використовують для добування цінних напівпродуктів та продуктів органічного синтезу. Основні типи реакцій прямого хлорування: заміщення Гідрогену на Хлор, приєднання Хлору за місцем кратних зв'язків. Наприклад, хлорування метану, відбувається за радикально-ланцюговим механізмом:

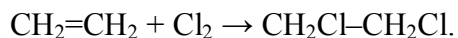




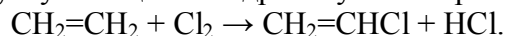
З наведених рівнянь видно, що внаслідок хлорування метану утворюється суміш чотирьох продуктів реакції – хлорметану, дихлорметану, трихлорметану (хлороформу) та тетрахлорметану (чотирихлористого вуглецю). Всі ці речовини мають важливе технічне значення. Зазвичай чотирихлористий вуглець у промисловості добувають за реакцією:



За наявності каталізаторів досить легко відбуваються реакції хлорування ароматичних вуглеводнів, внаслідок чого утворюються моно-, ди- або поліхлорпохідні. Етиленові вуглеводні та їхні похідні (ненасичені спирти, ефіри, альдегіди, кетони, кислоти та ін.) легко приєднують хлор. Наприклад, такий поширений розчинник, як 1,2-дихлоретан добувають за схемою:



У разі парофазного хлорування етилену за підвищеної температури реакція відбувається за радикальним механізмом з утворенням продукту заміщення Гідрогену на Хлор:



Цей процес дістав промислове використання. Так добувають хлористий вініл (хлоретен) – мономер для виготовлення полівінілхлоридів.

Під час хлорування бензолу та його похідних залежно від умов утворюються різні моно- та поліхлорбензоли. Здебільшого їх використовують як вихідні речовини для синтезу інших органічних сполук, найчастіше барвників. Прямим хлоруванням каучуку за температури 80 °С отримують хлоркаучук, який є дуже цінним термопластом. Отже, хлор здатний реагувати з більшістю органічних сполук, що широко використовують для добування корисних продуктів. Водночас така висока хімічна активність хлору вводить його в число дуже сильних отрут для тваринних і рослинних організмів.

Класифікація основних типів неорганічних сполук хлору за ступенями його окиснення подана наведеною нижче схемою:

+7	HClO ₄ , NaClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ , Cl ₂ O ₇
+6	Cl ₂ O ₆
+5	HClO ₃ , KClO ₃ , ClF ₃
+4	ClO ₂
+3	HClO ₂ , NaClO ₂ , ClF ₂

+1	HClO, NaClO, Cl ₂ O, ClF
0	Cl ₂
-1	HCl, MeCl _n , Na[AlCl ₄], CCl ₄ , SiCl ₄

У промисловості чистий хлороводень добувають взаємодією простих речовин:

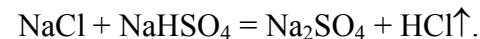


Ця реакція відбувається за схемою радикальних ланцюгових реакцій і потребує ініціювання. За звичайних умов її швидкість надзвичайно низька, але під час опромінення чи нагрівання, які ініціюють утворення вільних радикалів хлору $\bullet\text{Cl}$, реакція прискорюється до вибуху. Після початкового підпалювання суміш хлору з воднем продовжує горіти спокійним полум'ям з утворенням хлороводню. Максимальна температура полум'я досягає 2200 °С.

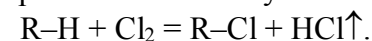
Хлороводень добувають також за реакцією натрій хлориду з концентрованою сульфатною кислотою. У разі слабого нагрівання реакція відбувається за схемою:



за високої температури натрій гідросульфат реагує з NaCl з утворенням середньої солі:



Велика кількість так званого "абгазного" хлороводню утворюється як побічний продукт хлорування органічних сполук на різних підприємствах органічного синтезу:



Хлороводень такого походження найчастіше використовують для добування технічної соляної кислоти. Водночас актуальною з промислового та екологічного погляду залишається проблема розробки ефективних методів його спрямованої утилізації.

Взаємодію NaCl з концентрованою H₂SO₄ використовують як основний спосіб добування хлороводню в лабораторних умовах.

За нормальних умов хлороводень – безбарвний газ з різким запахом ($t_{\text{пл}} = -114,2$ °С, $t_{\text{кип}} = -85,1$ °С), важчий за повітря, легко скраплюється за високого тиску. Він димить внаслідок утворення з водяною парою дрібних крапель туману. Довжина зв'язку H–Cl у молекулі HCl дорівнює 127 пм, його енергія становить 431 кДж/моль. Різниця електронегативностей атомів H і Cl менша, ніж атомів H і F, тому полярність молекули HCl ($\mu = 0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) істотно нижча за

полярність молекули HF ($\mu = 0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл×м). З цієї причини для хлороводню на відміну від фтороводню значно менш властиве утворення водневих зв'язків, і його температура кипіння майже на 100 °С нижча за температуру кипіння фтороводню (19,5 °С). Порівняно з HF, який необмежено розчиняється у воді, HCl має велику, але обмежену розчинність (45,15 % за температури 0 °С або близько 450 об'ємів HCl в 1 об'ємі води за звичайних умов). Розчинення хлороводню у воді супроводжується виділенням теплоти (теплота розчинення $\Delta H_{\text{розч}}$ HCl в 1 кг води становить –26,23 кДж/моль), тому його розчинність, закономірно знижується з підвищенням температури:

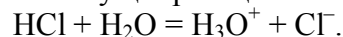
Температура, °С	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Розчинність, HCl/H ₂ O(за об'ємом)	507	474	459	442	426	412	386	362	339

У менш полярних порівняно з водою органічних розчинниках розчинність хлороводню HCl знижується: в діетиловому ефірі – у 3,5 раза, у бензолі – у 50 разів. Хлороводень утворює з водою азеотропну суміш, яка кипить за нормального тиску і температури 108,6 °С і містить 20,22 % (мас.) HCl. За температур, нижчих за 0 °С, з водних розчинів HCl виділено кристалогідрати HCl·H₂O, HCl·2H₂O і HCl·3H₂O з температурами плавлення відповідно –25, –18, і –15 °С. Кристалогідрат HCl·H₂O є хлоридом гідроксонію [H₃O]Cl. Існування комплексних катіонів H₃O⁺ у твердих гідратах доведено експериментально.

Водний розчин хлороводню є дуже сильною хлоридною (соляною) кислотою:



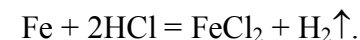
Її протолітична дисоціація відбувається під дією полярних молекул води, які виступають у цій реакції як основи:



Для добування чистої соляної кислоти газоподібний хлороводень, що утворюється під час горіння водню у хлорі, пропускають знизу вгору крізь дві абсорбційні (вбирні) колони, які зверху зрошуються водою. Заповнення колон насадкою та принцип протитечії забезпечують ефективне вбирання газоподібного HCl водою з утворенням соляної кислоти.

Концентрована соляна кислота за звичайних умов містить 37 % HCl, її густина становить 1,19 г/см³. Хімічний склад цієї кислоти близький до HCl·3,5H₂O. Приблизний вміст HCl у водному розчині у відсотках легко знайти, помноживши на 2 число дробових часток його густини. Наприклад, за густини 1,19 г/см³ відсотковий вміст HCl дорівнюватиме $19 \cdot 2 = 38$ %. І навпаки, знаючи відсотковий вміст HCl у соляній кислоті тієї чи іншої концентрації, можна приблизно оцінити її густину. Приготуванням 1,184 н розчину HCl зручно створювати середовище з pH = 0 (за температури 25 °С).

Як сильна одноосновна кислота, соляна кислота енергійно взаємодіє з багатьма металами та їхніми оксидами з утворенням солей – хлоридів. У реакціях окиснення металів акцептором електронів є іон Гідрогену, тому в середовищі HCl легко розчиняються метали, розміщені в ряду стандартних електродних потенціалів до водню, тобто метали з від'ємними значеннями стандартних електродних потенціалів, наприклад:



Внаслідок високої агресивності соляної кислоти відносно конструкційних металів, насамперед звичайних сталей, її транспортують і зберігають у скляних бутлях або у футерованих гумою сталевих місткостях. Більшість солей соляної кислоти добре розчиняється у воді. Важкорозчинними є хлориди AgCl, PbCl₂, CuCl, TlCl, Hg₂Cl₂, AuCl. На відміну від HF, соляна кислота окиснюється до вільного хлору такими сильними окисниками, як KMnO₄, K₂Cr₂O₇, MnO₂ тощо, але не окиснюється концентрованою сульфатною кислотою.

Хлориди металів добувають взаємодією простих речовин, за реакціями обміну та розчиненням металів у хлоридній кислоті. Хлориди неметалів найчастіше отримують безпосередньою взаємодією простих речовин. Метали I–IV груп періодичної системи здатні досягати у своїх хлоридах вищого ступеня окиснення, який дорівнює номеру групи. У разі металів V–VIII груп такий стан окиснення, як правило, не досягається. Це пояснюють насамперед недостатньою окиснювальною здатністю хлору та просторовими обмеженнями в разі приєднання великого числа атомів хлору. Атоми в галогенідах s-елементів, в яких реалізується найбільша різниця їхніх електронегативностей, сполучені іонним зв'язком. Вони утворюють міцні іонні кристали, що мають високі температури плавлення. Їх стійкість закономірно зростає в міру

збільшення радіуса катіона та послаблення його поляризаційного впливу на аніон хлору, наприклад:

Хлорид	BeCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
Температура плавлення, °C	412	714	772	874	961
ΔG _{0f} 298, кДж/моль	-449,7	-595,8	-749,9	-785,7	-796,3

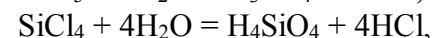
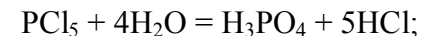
У молекулах хлоридів елементів побічних підгруп, де катіони на останньому енергетичному рівні атомів не мають електронних конфігурацій благородних газів, які сильно екранують ядро, взаємна поляризація іонів зростає, а іонність зв'язків за рахунок цього зменшується. Зі збільшенням ступеня окиснення катіона іонність зв'язку в хлоридах зменшується, а частка ковалентного зв'язку зростає. Наприклад, вищі хлориди Плюмбуму і Титану – малополярні рідини з низькими температурами плавлення (PbCl₄ – t_{пл} = 8,2 °C; TiCl₄ – t_{пл} = 21,1 °C), а нижчі мають солеподібний характер і високі температури плавлення (PbCl₂ – t_{пл} = 495 °C; TiCl₂ – t_{пл} = 1035 °C).

На відміну від хлоридів металів хлориди неметалів, які мають меншу різницю електронегативностей атомів, є переважно леткими ковалентними сполуками. Це свідчить про їх молекулярну будову в твердому, рідкому та газоподібному станах, а також про слабку міжмолекулярну взаємодію. Подібно до оксидів хімічна природа хлоридів закономірно змінюється залежно від характеру зв'язку між атомами: іонні хлориди виявляють основні властивості, а ковалентні – кислотні. Проміжне становище посідають іонно-ковалентні сполуки, які є амфотерними. Наприклад:

Хлорид	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅
Температура плавлення, °C	800	714	193	-70	159(субл.)
Кислотно-основні властивості	Основний	Основний	Амфотерний	Кислотний	Кислотний

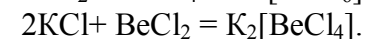
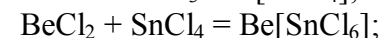
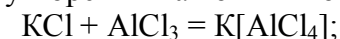
Іонні основні хлориди активних металів, як солі сильних кислот та основ, практично не гідролізують. Розчинні іонно-ковалентні амфотерні хлориди, зазнають часткового та оборотного гідролізу за катіоном, а кислотні ковалентні хлориди здатні повністю гідролізувати

з утворенням хлоридної та відповідної оксигеновмісної кислоти, наприклад:



тому такі хлорпохідні є хлорангідритами відповідних кислот. Наприклад, PCl₅ – хлорангідрид фосфатної кислоти.

Між хлоридами різних типів можлива кислотно-основна взаємодія за Льюїсом з утворенням аніонних комплексів:



Хлор з киснем безпосередньо не взаємодіє. Це пояснюють низькою енергією зв'язку Cl–O, що виключає можливість застосування високих температур для реалізації цієї реакції, тому оксигеновмісні сполуки хлору добувають непрямыми способами.

Як зазначалося вище, хлор оборотно диспропорціює у водному розчині з утворенням двох кислот – гіпохлоритної (хлорнуватистої) та хлоридної (соляної). З цих двох кислот перша є дуже слабкою (слабша, за карбонатну H₂CO₃), а друга – дуже сильною. Цю різку відмінність у силі кислот використовують для їх розділення. Якщо у воді збовтати порошок крейди CaCO₃ і після цього пропустити крізь неї Cl₂, то соляна кислота, яка утвориться, реагуватиме з крейдою:



а HClO накопичуватиметься в розчині.

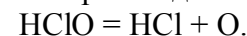
Хлорнуватиста кислота HClO не виділена у вільному стані й існує тільки у розбавлених розчинах (максимальна її концентрація за температури 20 °C становить лише 0,03 моль/л). Її молекула має зігнуту будову, атом Гідрогену в ній сполучений з атомом Оксигену:

Вона належить до слабких кислот:



Для хлорнуватистої кислоти в розчинах властиві три різних типи перетворень.

1) Під дією прямого сонячного світла за наявності каталізаторів (наприклад, солей кобальту) або відновників, які здатні легко приєднувати кисень, ця кислота розкладається за реакцією:



2) За наявності водовідбирних речовин (наприклад, CaCl₂) із хлорнуватистої кислоти можна одержати її ангідрид – хлор (I) оксид:



3) Під час нагрівання хлорноватиста кислота диспропорціює за схемою:



Ангідрид хлорноватистої кислоти Cl_2O за звичайних умов – жовто-бурий газ із запахом хлору. Його молекула має зігнуту будову, що визначає її полярильність ($\mu = 0,3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

Зручною реакцією добування ангідриду хлорноватистої кислоти є хлорування при охолодженні свіжоосадженого сухого меркурій (II) оксиду:



Хлор (I) оксид Cl_2O є дуже нестійкою речовиною, за кімнатної температури він поступово розкладається:



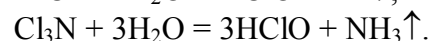
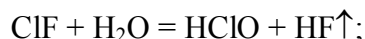
а під час слабкого нагрівання розкладається з вибухом на прості речовини:



Хлор (I) оксид Cl_2O добре розчиняється у воді (в 1 об'ємі H_2O – 200 об'ємів Cl_2O) і лише частково реагує з нею з утворенням хлорноватистої кислоти:



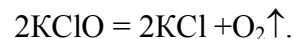
Інші бінарні сполуки хлору (I) з неметалами також мають кислотний характер:



Солі хлорноватистої кислоти (гіпохлорити) зазвичай добувають за реакціями диспропорціювання хлору у відповідних холодних лужних розчинах. У разі прожарювання у твердому стані вони диспропорціюють, що характерно для сполук з проміжними ступенями окиснення елементів:



а за наявності каталізаторів або відновників гіпохлорити розкладаються з виділенням активного кисню, що зумовлює їх високу окиснювальну здатність:



Хлорноватиста кислота та її солі є сильними окисниками. Порівняння стандартних електродних потенціалів підтверджує, що HClO є сильнішим окисником, ніж вільний хлор:

($E^0\text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = 1,36$ В) та гіпохлорити:

кисле середовище: $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 1,63$ В;

лужне середовище: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$, $E^0 = 0,89$ В.

Більша окиснювальна здатність хлорноватистої кислоти (кисле середовище) зумовлена сильною поляризаційною дією протона на зв'язок O–Cl. Внаслідок цього зв'язок деформується, що робить HClO більш нестабільною сполукою порівняно з гіпохлоритами (лужне середовище). Утворенням хлорноватистої кислоти під час взаємодії хлору з водою пояснюють вибілювальні (окиснювальні) властивості хлору (сухий хлор не вибілює, але за наявності вологи відбувається швидке руйнування барвників хлорноватистою кислотою, що утворюється). Вибілювання полягає у знебарвленні матеріалів внаслідок обробки їх окисниками чи відновниками. Забарвлення органічних матеріалів найчастіше зумовлене наявністю в їхньому складі хромофорів – груп з подвійними ковалентними зв'язками. У разі окиснювального вибілювання ці подвійні зв'язки руйнуються, що спричинює зникнення забарвлення.

Рідкі побутові вибілювальні засоби найчастіше містять натрій гіпохлорит, а вибілювальні порошки – кальцій гіпохлорит. Дія обох цих реагентів полягає в окисненні барвників. Для відновного вибілювання використовують сірчистий газ або натрій сульфід.

Для практичних потреб використовують стійкіші, ніж хлорноватиста кислота, її солі. Наприклад, під час пропускання хлору крізь холодний розчин KOH утворюється суміш солей хлорноватистої та соляної кислот:



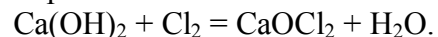
Висока окиснювальна активність цього розчину, який називають жавелевою водою і використовують переважно як вибілювальний реагент, зумовлена тим, що калій гіпохлорит легко розкладається вже під дією CO_2 повітря з утворенням дуже сильного окисника – хлорноватистої кислоти HClO :



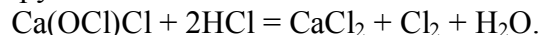
Аналогічний розчин, який містить натрій гіпохлорит, добувають пропусканням хлору крізь розчин NaOH . Обидва розчини можна одержати електролізом водних розчинів KCl чи NaCl без розділення діафрагмою катодного простору, де накопичується луг, і анодного, де утворюється хлор. Для запобігання відновлення гіпохлориту на катоді ($\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$) до розчину додають 0,1 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

CaCl₂ або каніфольного мила. Вони утворюють на поверхні катода плівки, які перешкоджають електрохімічному розряджанню на ньому іонів ClO⁻.

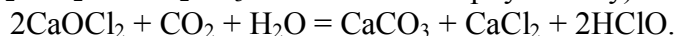
У разі обробки хлором сухого гашеного вапна утворюється так зване білильне, або хлорне вапно:



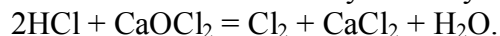
Головним його компонентом є кальцій хлорид-гіпохлорит CaOCl₂ – змішана сіль соляної та хлорнуватистої кислот. Це – білий порошок з різким запахом, який має сильні окиснювальні властивості. Якісні торгові сорти хлорного вапна приблизно відповідають складу 3Ca(OCl)Cl·Ca(Cl)₂·nH₂O і містять до 35 % активного (який виділяється під дією HCl) хлору:



У вологому повітрі ця сіль розкладається, вивільняючи хлорнуватисту кислоту (реакція обміну відбувається тому, що вугільна кислота CO₂ + H₂O ↔ H₂CO₃ сильніша за хлорнуватисту):



Хлорне вапно окиснює навіть соляну кислоту:

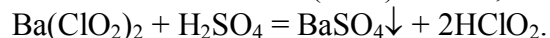
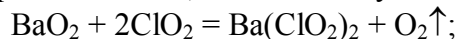


Реакція окиснення, наприклад йоду, відбувається з утворенням безбарвної йоднуватої кислоти:

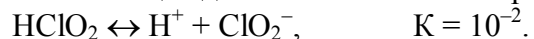


Якщо для окиснення використовувати йодиди, то візуально можна спостерігати виникнення на проміжній стадії молекулярного йоду та його поступове перетворення на безбарвний кінцевий продукт.

Хлоритна (хлориста) кислота HClO₂ у вільному стані не виділена, вона відома тільки в розбавлених розчинах, під час зберігання яких дуже швидко розкладається, її можна добути за реакціями:



Хлориста кислота – це одноосновна кислота середньої сили:



Величина валентного кута (110,5°) свідчить про sp³-гібридизований стан орбіталей атома Хлору. Утворення σ-зв'язків супроводжується формуванням навколо кожного атома стійкої електронної конфігурації атомів відповідних благородних газів з усіх 20 валентних електронів атомів Гідрогену, Хлору та Оксигену. Додаткове π-зв'язування атома Хлору з кінцевим атомом Оксигену відбувається за

донорно-акцепторним механізмом – зміщенням незв'язуючої пари електронів атома Оксигену на вільну 3d-орбіталь атома Хлору. Отже, в утворенні хімічних зв'язків у молекулі хлористої кислоти беруть участь дві гібридизовані p-орбіталі та одна d-орбіталь атома хлору.

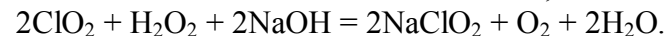
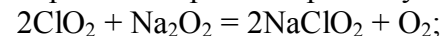
Ангідрид хлористої кислоти невідомий. Розкладається хлориста кислота досить складно:



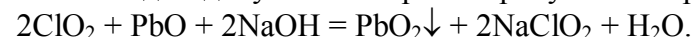
Солі хлористої кислоти (хлорити) значно стійкіші за саму кислоту. Вони утворюються під час пропускання хлор (IV) оксиду крізь розчини лугів, наприклад:



Практично найважливішим хлоритом є натрій хлорит NaClO₂. Чисту сіль можна приготувати пропусканням ClO₂ крізь розчин натрій пероксиду або лужний розчин гідроген пероксиду:



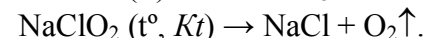
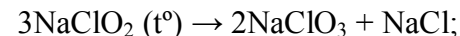
Зручним методом добування натрій хлориту є також реакція:



Будова аніона ClO₂⁻ відповідає трикутнику з валентним кутом 111°, що свідчить про sp³-гібридизацію орбіталей атома Хлору.

Укорочення довжини зв'язків O–Cl (155 пм) порівняно з довжиною одинарного ковалентного зв'язку Cl–O (170 пм в іоні ClO⁻) вказує на додаткове π-зв'язування за участю вільної d-орбіталі атома Хлору та неподільних пар електронів атомів Оксигену.

Під час нагрівання тверді хлорити диспропорціують, а за наявності каталізаторів або відновників розкладаються аналогічно гіпохлоритам:



За величинами стандартних електродних потенціалів можна зробити висновок, що хлориста кислота HClO₂ за своєю окиснювальною активністю близька до хлорнуватистої, а хлорити істотно поступаються гіпохлоритам:

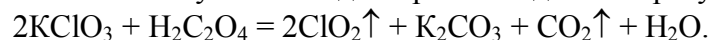
кисле середовище: $\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}, \quad E^0 = 1,64 \text{ В};$

лужне середовище: $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-, \quad E^0 = 0,66 \text{ В}.$

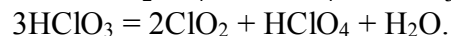
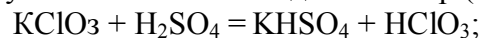
З цієї причини хлорити мають сильну окиснювальну здатність тільки в разі підкислення середовища. Вони є сильними окисниками під

час прожарювання, що зумовлено термічним розкладом речовин з утворенням активного кисню.

У лабораторних умовах хлор (IV) оксид ClO_2 добувають відновленням калій хлорату оксалатною (щавлевою) кислотою під час нагрівання зволоженої суміші вихідних речовин до температури 60°C :



Хлор (IV) оксид можна отримати також у результаті обережного додавання концентрованої сульфатної кислоти до калій хлориту. Реакція відбувається з проміжною стадією виділення нестійкої хлорнуватої кислоти. Внаслідок її дегідратації під дією сульфатної кислоти замість невиділеного ангідриду хлорнуватої кислоти виділяється зеленкувато-жовтий газоподібний хлор (IV) оксид ClO_2 :



Технічне значення має екзотермічна реакція відновлення натрій хлорату сірчистим газом у середовищі концентрованої (близько 4 моль/л) H_2SO_4 :

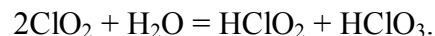


Зручним методом лабораторного добування оксиду хлору (IV) ClO_2 є взаємодія аргентум хлорату із сухим хлором за температури 90°C :



У разі охолодження газоподібної суміші продуктів реакції до температури, нижчої за 10°C , оксид ClO_2 переходить у рідкий стан і легко відокремлюється від інших газів.

За звичайних умов оксид хлору (IV) ClO_2 – отруйний зеленкувато-жовтий газ ($t_{\text{пл}} = -59,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 11^\circ\text{C}$) з різким запахом. Він добре розчиняється у воді (в 1 об'ємі – до 20 об'ємів ClO_2 за температури 4°C). Розбавлені розчини (до 8 г/л) у темряві стійкі, а на світлі повільно розкладаються. Під час розчинення у воді відбувається реакція:

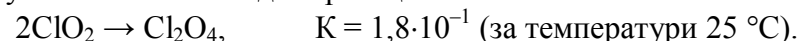


Отже, ClO_2 є ангідридом двох кислот. Оксид хлору (IV) ClO_2 – ендотермічна сполука ($\Delta H_f^0 = 105 \text{ кДж/моль}$), тому вже під час слабого нагрівання або контакту з відновниками розкладається з вибухом на прості речовини. У зв'язку з цим його не транспортують, а виробляють на місці споживання. Він є сильним окисником, що

зумовлює його застосування для вибілювання тканин, целюлози та інших матеріалів.

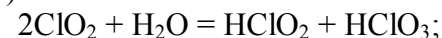
Молекула ClO_2 має зігнуту будову з валентним кутом 118° , що свідчить про sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей атома Хлору, і з однаковими довжиною та енергією зв'язків. Трикутна будова молекули визначає її полярність ($\mu = 0,59 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Довжина зв'язку $\text{Cl}-\text{O}$ становить 148 пм, що значно менше за довжину одинарного ковалентного зв'язку $\text{Cl}-\text{O}$ у молекулі Cl_2O (170 пм) і наближається до довжини подвійного зв'язку (142 пм).

Наявність у молекулі ClO_2 непарного числа електронів визначає її парамагнетизм, а також можливість димеризації молекули. Так, якщо густина пари ClO_2 відповідає простій молекулі ClO_2 , то в розчині в CCl_4 відбувається часткова димеризація за схемою:



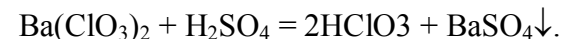
З цієї самої причини для ClO_2 властиві перетворення з приєднанням або відщепленням електрона. У цьому разі ступінь окиснення атома Хлору змінюється відповідно до +3 та +5. Найхарактернішою є електроноакцепторна здатність ClO_2 .

Оксид хлору (IV) ClO_2 є сильним окисником з високою спорідненістю до електрона (321 кДж/моль). Одночасно обидва шляхи перетворення парамагнітного оксиду ClO_2 виявляються під час його диспропорціонування у водних та лужних розчинах (утворюються дві кислоти або дві солі):



Хлор (V) оксид Cl_2O_5 невідомий, але існують відповідна йому хлоратна (хлорнувата) кислота HClO_3 та її солі – хлорати. Кислоту HClO_3 у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 40 % (мас.). Розбавлений розчин HClO_3 стійкий, концентрована HClO_3 – нестійка і досить легко розкладається із сильним вибухом.

Хлорнувату кислоту добувають дією сульфатної кислоти на барій хлорат:

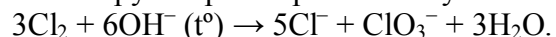


У водних розчинах HClO_3 – сильна одноосновна кислота:



У водному розчині вона практично повністю дисоціює. Так, в 1 н розчині за температури 18°C уявний ступінь її дисоціації становить 79 %.

Загальний спосіб добування хлоратів – реакція диспропорціонування хлору в гарячих розчинах лугів:



За підвищеної температури гіпохлорити, які утворюються внаслідок диспропорціонування хлору в холодних лужних розчинах, розкладаються за реакцією самоокиснення-самовідновлення з утворенням хлоратів, наприклад:



Найбільше практичне значення має калій хлорат KClO_3 (бертолетова сіль), який добувають за реакцією

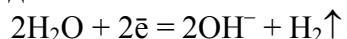


Оскільки KClO_3 у воді розчиняється менше, ніж KCl (відповідно 3 і 28 г у 100 г води за температури 0 °С), його легко виділити з розчину під час охолодження. Дешевшим способом добування хлоратів є електроліз розчинів хлоридів без розділення катодного та анодного просторів електролізера.

У промислових масштабах виробляють хлорати натрію, калію, магнію та кальцію. Натрій хлорат добувають практично тільки електрохімічним окисненням розчинів NaCl , калій хлорат (як малорозчинний у воді) – за реакцією обміну між KCl та NaClO_3 або $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. Під час електролізу концентрованого розчину NaCl без відокремлення продуктів електролізу натрій хлорат утворюється внаслідок хімічної взаємодії в розчині первинних продуктів електролізу, а також внаслідок їх електрохімічного окиснення.

Первинні процеси на електродах

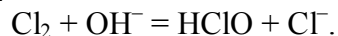
Катод



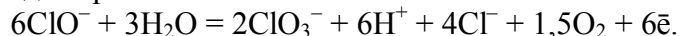
Анод



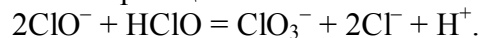
У разі змішування анодних та катодних продуктів утворюються гіпохлорити та хлорноватиста кислота:



Процес подальшого електрохімічного окиснення іонів ClO^- до ClO_3^- можна подати рівнянням:

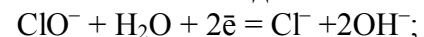


Гіпохлорит та хлорноватиста кислота взаємодіють між собою з утворенням хлорату також за реакцією:

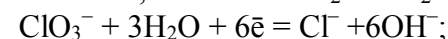
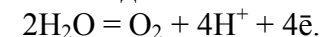


Побічними реакціями є:

Катод



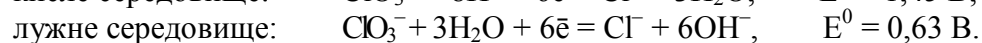
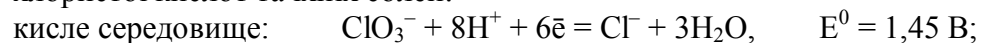
Анод



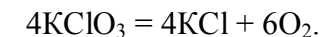
Щоб запобігти відновленню іонів ClO^- та ClO_3^- , використовують захист катода плівкою основних сполук хрому. Для цього у розчин електроліту додають 5–6 г/л натрій дихромату $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Катоди виготовляють із сталі, аноди – із графіту.

Аніон ClO_3^- має структуру трикутної піраміди з атомом Хлору у вершині. Атоми сполучені між собою ідентичними зв'язками, валентний кут між ними становить 106°, що відповідає sp^3 -гібридизації валентних орбіталей атома Хлору. Мала довжина зв'язку порівняно з одинарним ковалентним зв'язком у молекулах HClO та Cl_2O (~170 пм) свідчить про значний внесок додаткового π -зв'язування між атомами за рахунок перекривання двохелектронних орбіталей атомів Оксигену з двома вільними d-орбіталами атома Хлору.

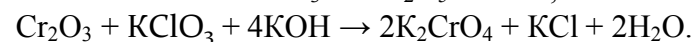
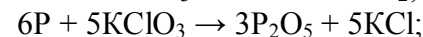
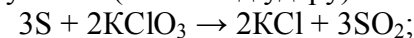
Розчини хлорноватої кислоти мають сильні окиснювальні властивості. Під час контакту з ними папір, вата та інші подібні матеріали займаються. За властивостями HClO_3 нагадує нітратну кислоту, зокрема її суміш з HCl – сильний окисник типу царської горілки, хоча загалом розчини HClO_3 та її солей мають меншу окиснювальну здатність порівняно з розчинами хлорноватистої і хлористої кислот та їхніх солей:



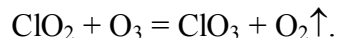
Під час нагрівання хлорати плавляться, а за температури близько 400 °С починають розкладатися. У цьому разі відбуваються дві паралельні екзотермічні реакції:



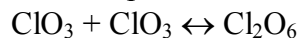
За відсутності каталізаторів хлорати перетворюються переважно за першим типом, а за їх наявності (наприклад, MnO_2) – за другим з утворенням активного кисню. З цієї причини хлорати під час прожарювання мають сильні окиснювальні властивості. З речовинами, які легко окиснюються (сірка, фосфор, цукор тощо), вони утворюють суміші, які легко вибухають (навіть від удару):



Хлор(VI) оксид ClO_3 утворюється внаслідок окиснення озоном хлор (IV) оксиду:



Молекула ClO_3 парамагнітна. Наявність непарного числа валентних електронів зумовлює її значну здатність до утворення діамагнітного димеру Cl_2O_6 . Стан рівноваги:



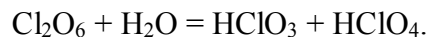
у паровій фазі зміщений уліво, а в конденсованому стані – практично цілком управо.

За звичайних умов хлор (VI) оксид – оліїста рідина темно-червоного кольору ($t_{\text{пл}} = 3,5^\circ\text{C}$), яка повністю складається з молекул Cl_2O_6 . Він менш леткий і вибухонебезпечний, ніж інші оксиди хлору ($\Delta H_{298}^0 = 156 \text{ кДж/моль}$).

Вже за кімнатної температури цей оксид поступово розкладається:



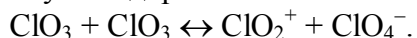
а за наявності органічних відновників – вибухає. З водою взаємодія відбувається дуже енергійно, внаслідок чого утворюються хлорновата та хлорна кислоти:



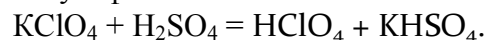
Отже, Cl_2O_6 є змішаним ангідридом двох кислот. У лужних розчинах внаслідок перебігу процесу диспропорціювання утворюється суміш солей цих кислот:



Відносно висока температура кристалізації Cl_2O_6 може свідчити про встановлення в рідкому оксиді рівноваги:



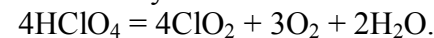
Вважають, що кристалічна ґратка твердого оксиду Cl_2O_6 побудована з іонів ClO_2^+ та ClO_4^- . Перхлоратна (хлорна) кислота HClO_4 відома у вільному стані. Її добувають за реакцією обміну з перхлоратів дією концентрованої сульфатної кислоти:



Перебіг реакції забезпечується безперервною відгонкою хлорної кислоти за зниженого тиску. Молекула HClO_4 має тетрадричну будову з трьома атомами Оксигену в основі тетраедра та гідроксильною групою у вершині. Внаслідок додаткового π -зв'язування за рахунок вільних 3d-орбіталей атома Хлору та двохелектронних орбіталей атомів Оксигену скорочуються зв'язки між атомом Хлору та периферійними

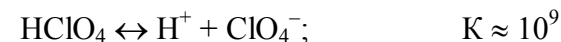
атомами Оксигену у молекулі HClO_4 до 142 пм порівняно з одинарним ковалентним зв'язком Cl-O (170 пм).

Чиста хлорна кислота HClO_4 – рухлива безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -102^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 110^\circ\text{C}$). Її водні розчини, дуже стійкі, а 100 % хлорна кислота малостійка і часто вибухає:

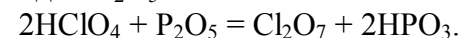


У рідкій HClO_4 молекули димеризовані за рахунок утворення водневих зв'язків. Під час охолодження водних розчинів хлорної кислоти випадають кристалогідрати, які містять від однієї ($t_{\text{пл}} = 49,9^\circ\text{C}$) до трьох молекул води. Кристалогідрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ є ізоморфним амоній перхлорату NH_4ClO_4 , що дає підставу розглядати його як перхлорат гідроксонію $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$.

Хлорна кислота одноосновна, у водних розчинах є найсильнішою з усіх відомих оксигеновмісних кислот (приблизно в мільярд разів сильніша за HNO_3):



Ангідрид хлорної кислоти Cl_2O_7 добувають зневодненням хлорної кислоти оксидом P_2O_5 :

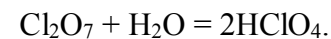


Структура молекули Cl_2O_7 відповідає двом тетрадрам, сполученим спільною вершиною через містковий атом Оксигену. Проте така формула не відображає того факту, що довжина кожного із зовнішніх зв'язків Cl-O становить 142 пм, що на 28 пм менше за довжину одинарного ковалентного зв'язку в молекулі Cl_2O (170 пм). Це свідчить про сильне додаткове π -зв'язування за рахунок участі вільних 3d-орбіталей атома Хлору в утворенні зв'язків з кінцевими атомами Оксигену.

За кімнатної температури оксид Cl_2O_7 – оліїста безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -90^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$). Внаслідок високої ендотермічності ($\Delta H_{f298}^0 = 262,8 \text{ кДж/моль}$) Cl_2O_7 вибухає від удару чи нагрівання до температури понад 120°C :



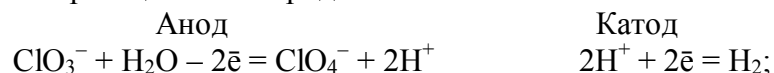
Сильні вибухи спричинює також його контакт з речовинами, які здатні окиснюватися. Водночас оксид Cl_2O_7 – найстабільніший з усіх оксидів хлору. Під час розчинення у воді він повільно утворює хлорну кислоту:



Солі хлорної кислоти – перхлорати – добувають хімічним та електрохімічним способами. Як зазначалось вище, калій перхлорат KClO_4 утворюється внаслідок термічного диспропорціювання KClO_3 за відсутності каталізаторів. Натрій перхлорат NaClO_4 у промислових масштабах добувають електрохімічним окисненням натрій хлорату. Інші перхлорати зазвичай добувають за реакціями обміну NaClO_4 з відповідними солями, нейтралізацією хлорної кислоти відповідними основами або взаємодією HClO_4 з карбонатами. Більшість перхлоратів добре розчиняється у воді. Малорозчинними є KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 .

Хлорат натрію NaClO_4 добувають електролізом розчину, який містить 500-700 г/л NaClO_3 , за температури 30-60 °С.

Основні реакції на електродах:

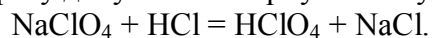


Побічні реакції

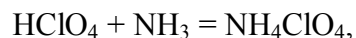


З метою запобігання відновленню хлорату на катоді до розчину додають 0,5% дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, який утворює захисні плівки. Для виготовлення анодів використовують платину у вигляді тонкої фольги чи сітки або платинований титан. Катоди виготовляють з нікелю, нержавіючої сталі або графіту.

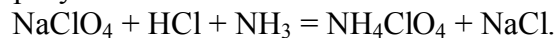
З натрій перхлорату добувають хлорну кислоту:



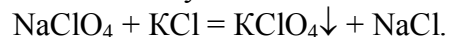
Амоній перхлорат в промисловості одержують за реакцією нейтралізації хлорної кислоти амоніаком:



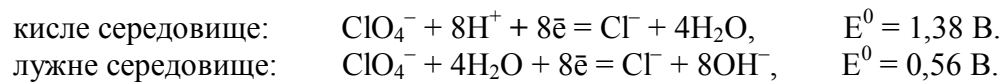
або з натрій перхлорату:



Калій перхлорат крім термічного розкладу калій хлорату добувають також за реакцією обміну:



Перебіг цієї реакції зумовлений значно меншою розчинністю KClO_4 порівняно з NaClO_4 . Аніон ClO_4^- має тетраедричну будову з атомом хлору в центрі (довжина зв'язку $\text{Cl}-\text{O}$ становить 145 пм). Окиснювальні властивості хлорної кислоти та її солей виражені меншою мірою, ніж хлорноватистої, хлористої, хлорноватої кислот та їхніх солей:



Водночас у разі нагрівання у твердому стані перхлорати поведуться як дуже сильні окисники і розкладаються з утворенням активного кисню. Так, калій перхлорат за температури 610 °С плавиться з одночасним розкладом за схемою:



У ряду оксигеновмісних кислот хлору в міру збільшення числа атомів Оксигену, сполучених з кислотоутворювачем, закономірно зростає їхня сила і послаблюється окиснювальна здатність. Зростання сили кислоти в напрямку від хлорноватистої до хлорної:

Кислота	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
К	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1	$\sim 10^9$

зумовлене тим, що зі збільшенням числа більш електронегативних атомів Оксигену в кислотному залишку електронна хмара молекули все більше притягується до них і полярність зв'язку $\text{H}-\text{O}$ значно зростає. Внаслідок зростання іонної частки зв'язку $\text{H}-\text{O}$ посилюється його здатність до гетеролітичної дисоціації під дією полярних молекул води.

Водночас у цьому самому напрямку зростає делокалізація негативного заряду утвореного аніона: якщо у ClO^- цей заряд зосереджений переважно на одному атомі Оксигену, то у ClO_4^- він рівномірно розподілений між чотирма атомами Оксигену, що сприяє стабілізації іона і зменшує енергію притягання до нього протона.

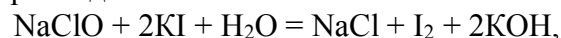
В аніонах центральний атом Хлору перебуває в стані sp^3 -гібридизації. В ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ стійкість аніонів зростає. Це пояснюють зростанням координаційної насиченості атома галогену: в міру зменшення числа неподілених електронних пар ступінь викривлення тетраедра зменшується, і в іона ClO_4^- , в якого неподілені пари електронів відсутні, досягається структура правильного тетраедра. Крім того, в такій самій послідовності зростає роль π -зв'язування. Про це свідчать закономірне зменшення довжини зв'язку $\text{Cl}-\text{O}$ та зростання його міцності, що відповідає збільшенню кратності зв'язку від 1 в іона ClO^- до 1,5 в іона ClO_4^- .

Взагалі для атомів важких неперехідних елементів у тетраедричних структурах типу EO_4^{n-} характерне використання своїх d-орбіталей для утворення π -зв'язків, особливо з Оксигеном. Центральний

атом утворює σ -зв'язки за рахунок своїх sp^3 -гібридизованих орбіталей. Додаткове π -зв'язування забезпечується донорно-акцепторною взаємодією вільних $3d$ -орбіталей з двоелектронними $2p$ -орбіталями атома Оксигену, тобто π -зв'язки мають координаційну природу. Вважають, що всі d -орбіталі здатні певною мірою перекриватися з p -орбіталями периферійних атомів, причому дві з них (dx^2 та $1 dx^2-y^2$) особливо придатні для такого перекривання.

Відповідно до припущення про реалізацію p - d -зв'язку перебувають значення довжин зв'язків у іонах SiO_4^{4-} – PO_4^{3-} – SO_4^{2-} – ClO_4^- тетраедричної будови. За рахунок додаткового π -зв'язування усі вони коротші порівняно з довжинами простих одинарних зв'язків (наприклад, для ClO_4^- ця різниця становить 25 пм).

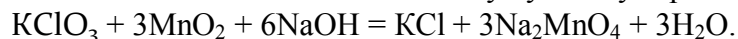
Зазначені структурні та енергетичні чинники зумовлюють підвищення стійкості аніонів у ряду ClO^- – ClO_2^- – ClO_3^- – ClO_4^- , що призводить до відповідного зменшення їхньої окиснювальної здатності. Так, гіпохлорити виявляють окиснювальну активність у будь-якому середовищі, наприклад:



а хлорати окиснюють інші речовини тільки в дуже кислому середовищі:



Сильне нагрівання активує процес окиснення, що зумовлено деформацією аніонів та їх руйнуванням, тому хлорати в розплавах виявляють окиснювальні властивості навіть у лужному середовищі:



Окиснювальна здатність перхлоратів у водних розчинах практично не виявляється.

За обсягами промислового виробництва (~40 млн тонн щорічно) хлор посідає приблизно дев'яте місце серед найважливіших хімічних речовин і поступається лише таким багатотоннажним продуктам, як сульфатна кислота, азот, кисень, аміак, фосфорна кислота, $NaOH$ та деякі інші. Хлор у величезних кількостях використовують для хлорування органічних речовин, у тім числі для виробництва 1,2-дихлоретану, хлороформу, різних типів барвників, хлорбензолу, хлоретену ($CH_2=CHCl$) – мономера для виготовлення полівінілхлориду, хлоркаучуків тощо.

Важливе значення мають хлоровмісні фармацевтичні препарати, інсектициди (наприклад, гексахлороциклогексан, парадихлорбензол), стимулятори росту рослин, гербіциди (наприклад, 2,4,5-

трихлорфеноксіоцтова кислота та її ефіри) тощо. Водночас, поряд з корисними хлорорганічними речовинами існують похідні хлору, які належать до сильних отрут, наприклад іприт $ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$ (гірчична олія), діоксан. Хлор використовують для виробництва та очищення багатьох металів, наприклад титану, цирконію, гафнію, для добування соляної кислоти та хлоридів, вибілювальних засобів типу хлорного вапна, а також у процесах водоочищення та для дезінфекції. Дуже широко застосовують соляну кислоту та хлориди. Так, хлориди натрію і калію є вихідними речовинами для добування гідроксидів, гіпохлоритів, хлоратів та перхлоратів цих металів. Хлорид алюмінію є каталізатором алкілювання в органічному синтезі, хлорид аргентуму – матеріалом для виготовлення оптичних систем. Хлорнуватиста кислота, гіпохлорити натрію, калію та кальцію, а також хлорити використовують для вибілювання тканин і паперу, для дезінфекції. Хлорат калію (бертолетова сіль) як окисник входить до складу вибухових речовин, запалювальних сумішей для голівок сірників, лабораторного добування кисню тощо. Галузі застосування перхлоратів амонію та калію зумовлені їх високою окиснювальною здатністю під час термічного розкладу. Їх використовують як окисники у ракетному паливі, а перхлорат натрію – у піротехнічних сумішах. Безводний перхлорат магнію $Mg(ClO_4)_2$ (технічна назва ангідрон) є ефективним осушником, який легко піддається регенерації.

БРОМ, ЙОД

На останньому енергетичному рівні атомів Брому, Йоду та Астату розміщено по сім валентних електронів, електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані ns^2np^5 , що визначає їх подібність до типових елементів. У міру зростання числа заповнених енергетичних рівнів у ряду $Br-I-At$ простежується послаблення неметалічних властивостей цих елементів, про що свідчить зменшення енергій іонізації атомів, енергій спорідненості до електрона та електронегативностей. У цьому ряду закономірно послаблюється їх окиснювальна і посилюється відновна здатність. Так, якщо бром є ще досить сильним окисником, то йод вже належить до числа так званих м'яких окисників. Внаслідок меншої, ніж у типових p -елементів VII групи електронегативності та наявності вільних nd -орбіталей в атомах елементів підгрупи брому поряд зі ступенем окиснення -1 можливі

ступені окиснення від +1 до +7, причому найхарактерніший ми є –1 і +5.

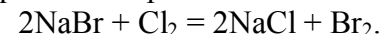
Як зазначалося вище, перехід від типових елементів Флуору та Хлору до елементів підгрупи Броду супроводжується появою повністю заповненого 3d-підрівня, що внаслідок сильного d-стиснення зумовлює значне стягування усієї електронної густини атома Броду до ядра. Це сприяє збереженню при переході від Хлору до Броду досить високих електронегативності та окиснювальної здатності. Саме тому закономірним є виявлення бродом та його сполуками вторинної періодичності. При цьому вважають, що 4d¹⁰-електрони атома Йоду вже не мають такого значного впливу на властивості елемента та його сполук. З цих позицій можна пояснити той факт, що для атома Броду ступінь окиснення +7 не характерний, а для йоду сполуки з вищим ступенем окиснення більш стійкі й відомі давно.

Брод та Йод є досить поширеними на Землі елементами. За характером існування у природі обидва елементи подібні до Хлору, але утворення компактних покладів для них не властиве. Основним джерелом елементів є броміди та йодиди. Так, подібно до Хлору Брод трапляється на Землі переважно у вигляді бромідів калію, натрію та магнію. Вони містяться у водах деяких солоних озер (0,01–0,5 % Br), морській воді (близько 7·10^{–3} % Br), бурових водах нафтоносних районів (0,01–0,1 % Br). Брод є постійним супутником Хлору. Наприклад, у сильвініті та карналіті міститься до 3 % (мас.) Броду у вигляді твердих розчинів заміщення.

Йодиди також є у морській воді, але їх вміст дуже малий (близько 5·10^{–6} %), що виключає можливість добування Йоду з цього природного джерела. Водночас існують морські водорості, які накопичують значну кількість Йоду. До них належить, наприклад, ламинарія (морська капуста), зола якої містить до 0,5 % Йоду. У вигляді солі KIO₃ Йод трапляється в покладах чилійської селітри NaNO₃. Найбільше промислове значення мають бурові води, які містять близько 3·10^{–3} % Йоду. Сполуки Йоду відіграють важливу роль у регулюванні обміну речовин у живих організмах. В організмах тварин він накопичується переважно у щитовидній залозі. Організм людини містить близько 35 мг Йоду, з яких ~15 мг перебуває у щитовидній залозі.

Оскільки на Землі галогени трапляються практично тільки у вигляді галогенідів, то добування простих речовин цих елементів полягає в окисненні їхніх природних сполук.

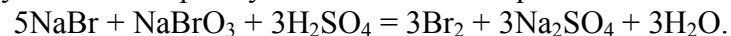
Брод добувають з морської води, води солоних озер, з відходів калійного виробництва та підземних бурових вод окисненням бромідів, які в них містяться, хлором з наступною відгонкою броду Br₂ струменем водяної пари та повітря:



Під час добування броду з морської або солоної озерної води її підкислюють сульфатною кислотою до pH = 3,5 та обробляють хлором. Брод, який виділяється, відганяють потоком повітря в розчин NaOH, Ca(OH)₂ або Na₂CO₃, де він зв'язується, наприклад:

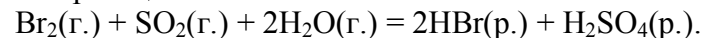


Для виділення броду отриманий розчин підкислюють, створюючи умови для перебігу окисно-відновної реакції:

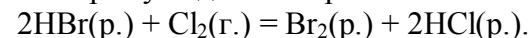


Технічний брод містить домішки хлору. Для вилучення останнього брод обробляють концентрованим розчином CaBr₂, який відновлює хлор до CaCl₂. У безводному стані брод отримують перегонкою його суміші з концентрованою H₂SO₄.

Існують інші варіанти технологічних процесів добування броду з морської води. Так, після її обробки хлором та відгонки броду потоком повітря його змішують із сірчистим газом і водяною парою, внаслідок чого відбувається реакція:

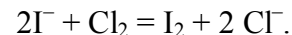


Отримані кислоти вимивають з пари у скруберах (адсорберах) водою, після чого вдруге обробляють суміш кислот хлором з подальшим вилученням броду водяною парою:

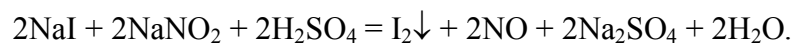


Максимальний вихід броду досягається, якщо pH не перевищує 3,5. Для отримання 1 т броду необхідно переробити близько 22000 т морської води.

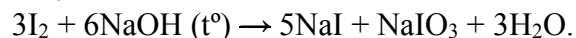
Йод добувають переважно з бурових вод, покладів селітри NaNO₃ або золи морських водоростей, окисненням йодидів хлором з подальшою адсорбцією йоду I₂ активованим вугіллям або видуданням повітрям чи екстракцією:



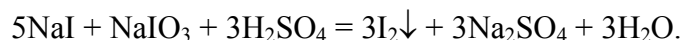
Для добування йоду з йодидів бурових вод їх піддають окисненню хлором або натрій нітритом:



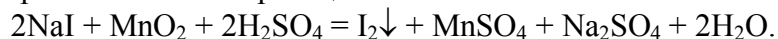
Йод, який виділяється, адсорбують активованим вугіллям. Для його вилучення адсорбат обробляють гарячим розчином NaOH, внаслідок чого відбувається реакція:



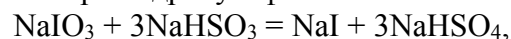
Утворений розчин підкислюють, за цих умов знову виділяється вільний йод:



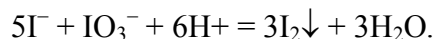
У разі добування йоду із золи морських водоростей її обробляють водою. Після випаровування розчину з нього осаджується більшість хлоридів та сульфатів, а йодиди, як більш розчинні солі, залишаються у розчині. З останнього йод вилучають окисненням йодидів хлором або MnO_2 за реакцією:



Значну частину світового виробництва йоду одержують з покладів нітратів, наприклад чилійської селітри NaNO_3 . Ці поклади містять близько 0,2 % йодату натрію NaIO_3 . Спочатку з вихідної сировини викристалізують нітрат натрію, а йодат, який залишається у розчині, відновлюють натрій гідросульфідом:



після чого йод виділяють з йодидів окисненням додатковою кількістю йодату:



Осад йоду відокремлюють фільтруванням та очищують перегонкою.

За звичайних умов бром – темно- червона рідина, а його пара має жовто-бурий колір та різкий запах. Він обмежено розчиняється у воді (3,53 г у 100 г води за температури 20 °C) та краще – у багатьох органічних розчинниках (спирті, ефірі, бензолі тощо).

Йод за звичайних умов – фіолетово-чорна кристалічна речовина з ромбічною граткою, яка побудована з молекул I_2 , та металічним блиском. Під час нагрівання він легко сублимує з утворенням фіолетової пари, яка складається з молекул I_2 . Йод погано розчиняється у воді (0,028 г у 100 г води за температури 20 °C) і набагато краще – в органічних розчинниках, наприклад у спирті (20,5 г I_2 у 100 г спирту за температури 5 °C), ефірі (20,6 г у 100 г ефіру за температури 17 °C).

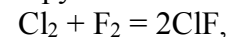
Нуклідний склад природних сполук бромов такий: ^{79}Br (50, 5%), ^{81}Br (49,5 %). Йод є моноізотопним елементом, на Землі трапляється тільки нуклід ^{127}I .

Бром за хімічною активністю поступається хлору, але все таки є досить ефективним окисником. Під час взаємодії з металами та неметалами він утворює броміди. Бром безпосередньо не реагує лише з киснем, азотом, вуглецем та благородними газами. Окиснювальна здатність йоду менша, тому з багатьма елементами він безпосередньо не взаємодіє, а з деякими реагує тільки за підвищених температур.

Послаблення окиснювальної здатності в ряду галогенів можна проілюструвати їх реакціями з воднем. Взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом навіть у темряві та за дуже низької температури. Хлор з воднем реагує енергійно, але початок реакції необхідно ініціювати нагріванням чи опроміненням. Утворення бромоводню HBr з простих речовин бромов і водню відбувається досить повільно і лише під час нагрівання. Реакція ж йоду з воднем потребує підвищеної температури, за якої значна частина HI знову розкладається на вихідні речовини, тобто взаємодія не йде до кінця, в системі встановлюється рівновага. Ці спостереження узгоджуються з послідовністю зміни вільної енергії Гіббса утворення сполук $\Delta G_{F, 298}^0$ під час взаємодії галогенів з воднем:

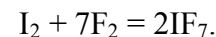
Галогеноводень	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta G_{F, 298}^0$, кДж/моль	–273	–95	–53	1,8

Як уже зазначалося, кожний попередній галоген здатний окиснювати наступні галогени та їхні галогеніди. Так, у разі нагрівання сухого хлору зі фтором (за температури понад 270°C) утворюється газоподібний монофторид хлору:

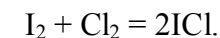
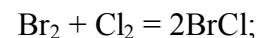


з останнього під час нагрівання в надлишку фтору добувають ClF_3 , а з нього за температури 350 °C та тиску 25 МПа – ClF_5 .

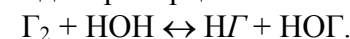
Аналогічно реагує із фтором і бром, а йод I_2 утворює гептафторид йоду:



Хлор, у свою чергу, здатний окиснювати решту галогенів, наприклад:



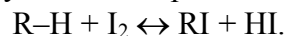
У разі розчинення бромов та йоду у воді встановлюється рівновага гідролітичного диспропорціювання:



Порівняно з хлором стан рівноваги для бромів та йоду сильніше зміщений вліво (константи рівноваги становлять: для хлору $K = 4 \cdot 10^{-4}$, для бромів $K = 7,2 \cdot 10^{-9}$, для йоду $K = 2,0 \cdot 10^{-13}$). Зміщення стану рівноваги у бік утворення вихідної речовини в ряду $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$ пояснюється тим, що в цьому ряду значно зростає відновна здатність галогенід-іонів, внаслідок чого полегшується їх окиснення другим продуктом диспропорціонування (НОГ) з утворенням вихідного галогену (G_2) та води.

Активність галогенів у таких реакціях заміщення Гідрогену зменшується у послідовності: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

Реакції за участю йоду мають оборотний характер:



Досить легко відбуваються реакції хлору та бромів з ароматичними сполуками. Наприклад, під час бромовання аніліну або фенолу бромною водою з розчинів швидко виділяються 2,4,6-трибромпохідні.

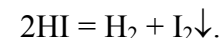
Приєднання галогенів за місцем подвійних зв'язків також підлягає загальній закономірності зменшення реакційної активності від хлору до йоду. В цій самій послідовності зменшується енергія зв'язку Карбон-Галоген, яка становить: 292,9 кДж/моль для C--Cl , 238,5 кДж/моль для C--Br і 179,9 кДж/моль для C--I . Оскільки реакція приєднання бромів або йоду за місцем подвійного зв'язку відбувається кількісно, її використовують для визначення числа подвійних зв'язків у ненасичених сполуках або вмісту ненасичених сполук у сумішах з насиченими (бромне або йодне число).

Класифікація основних типів неорганічних сполук бромів, йоду та астату за ступенями їх окиснення подана наведеною нижче схемою:

+7	$\text{HBrO}_4, \text{H}_5\text{IO}_6, \text{NaIO}_4, \text{Ag}_5\text{IO}_6, \text{IF}_7$
+5	$\text{HBrO}_3, \text{HIO}_3, \text{NaBrO}_3, \text{NaIO}_3, \text{I}_2\text{O}_5, \text{IF}_5$
+3	$\text{ClF}_3, \text{BrF}_3, \text{ICl}_3$
+1	$\text{HOBr}, \text{HOI}, \text{KOB}, \text{KOI}, \text{Br}_2\text{O}, \text{BrF}, \text{ICl}$
0	$\text{Br}_2, \text{I}_2, \text{At}$
-1	$\text{HBr}, \text{HI}, \text{NaBr}, \text{RBr}, \text{RI}$

Деякі властивості HBr та HI порівняно з HCl та HF наведено в табл. 9. У ряду HF--HCl--HBr--HI в міру зростання радіусів атомів галогенів закономірно збільшується довжина зв'язку і зменшується його

енергія. Послаблення зв'язку H--G у наведеному ряду зумовлене зменшенням ступеня перекривання електронних орбіталей атомів Гідрогену та галогену, причому сама ділянка перекривання розміщується на більшій відстані від ядра атома галогену і сильніше екранується більшим числом проміжних енергетичних рівнів. З цієї причини термічна стійкість галогеноводнів знижується. Так, якщо фтороводень розкладається лише за дуже високих температур (близько 3500°C), то йодоводень значною мірою розкладається вже за температури 300°C :



Таблиця 9 - Порівняння властивостей галогеноводнів

Властивість	HF	HCl	HBr	HI
Довжина зв'язку H--G , пм	92	128	141	160
Енергія зв'язку, кДж/моль	565	431	364	297
Станд. ентальпія утворення, ΔH_{f298}^0 , кДж/моль	-270,9	-92,8	-34	26,6
Електричний момент диполя μ , Кл·м	$0,640 \cdot 10^{-29}$	$0,347 \cdot 10^{-29}$	$0,263 \cdot 10^{-29}$	$0,127 \cdot 10^{-29}$
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-83,4	-114,2	-86,9	-50,8 ;
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	19,5	-85,1	-66,8	-35,8
Розчинність, НГ/ H_2O (за об'ємом)	∞ (за 0°C)	500 (за 0°C)	600 (за 0°C)	425 (за 10°C)
Вміст НГ в азеотропній суміші, %	20	24	48	57

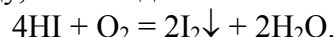
Молекули HG полярні. В ряду HF--HCl--HBr--HI електричний момент диполя закономірно зменшується, що зумовлено зменшенням різниці електронегативностей атомів Гідрогену та галогену. Зменшення ефективних зарядів на атомах свідчить про зростання ступеня ковалентності зв'язку. Одночасно внаслідок збільшення розмірів атомів та довжин зв'язку у такій самій послідовності зростає здатність молекул галогеноводнів до поляризації. Це зумовлює підвищення в ряду HCl--HBr--HI температур плавлення і кипіння галогеноводнів, тоді як HF не підлягає цій залежності. Як зазначалося вище, його відносно високі температури плавлення та кипіння зумовлені міцною асоціацією

молекул (навіть у паровій фазі під час кипіння) за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

Водні розчини галогеноводнів – сильні кислоти, сила яких зростає в ряду HF–HCl–HBr–HI. Це визначається передусім послабленням міцності хімічного зв'язку в їхніх молекулах та посиленням здатності до поляризації. На відміну від фторидної (фтороводневої) кислоти, хлоридна, бромідна та йодидна кислоти є дуже сильними неорганічними кислотами, які повністю дисоціюють на іони у водних розчинах.

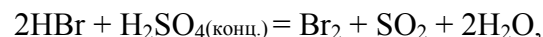
В окисно-відновних реакціях кислоти HГ можуть бути як окисниками, так і відновниками. Перша їх властивість зумовлена наявністю іонів Гідрогену H⁺, які можуть приймати електрони від металів, розміщених у ряду електрохімічних потенціалів до водню (E⁰Meⁿ⁺/Me < 0), друга – іонів галогену, які мають найнижчий із можливих для них ступенів окиснення (–1).

Відновна здатність галогеноводнів закономірно зростає в ряду HF–HCl–HBr–HI. Так, відновна здатність HF настільки мала, що не виявляється у звичайних хімічних реакціях. Хлорид-іони вже можна окиснити з використанням не тільки електрохімічних процесів, а й сильних окисників типу MnO₂, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ тощо. Найбільшу відновну активність має йодоводень. У водному розчині він повільно окиснюється молекулярним киснем вже за звичайної температури (під дією світла реакція сильно прискорюється), тому його розчин поступово буріє від йоду, який виділяється:

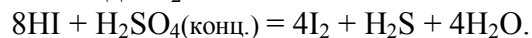


Бромідна (бромоводнева) кислота взаємодіє з киснем значно повільніше, а хлоридна (хлороводнева) – не окиснюється молекулярним киснем.

Аналогічні залежності спостерігаються також у відношенні галогеноводнів до концентрованої сульфатної кислоти. Так, HF і HCl з нею не взаємодіють, тому їх добувають дією H₂SO₄ на відповідні солі. Бромоводень відновлює концентровану H₂SO₄ під час нагрівання до SO₂:

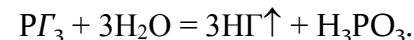


а йодоводень, який є сильнішим відновником, відновлює сульфур (VI) до вільної сірки і навіть до H₂S:



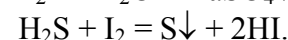
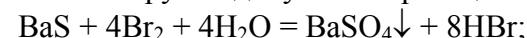
Внаслідок перебігу цих реакцій HBr та HI не можна добути взаємодією їхніх солей з концентрованою H₂SO₄; для цього

використовують гідролітичний розклад броміду та йодиду фосфору, наприклад:



Щоб спеціально не синтезувати PГ₃, можна поступово додавати Br₂ до залитого водою червоного фосфору або доливати суспензію останнього до змоченого водою йоду.

Розчини HBr та HI зручно добувати за реакціями:



За останньою реакцією можна отримати розчин йодоводневої кислоти, який містить до 50 % HI.

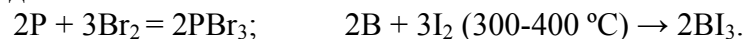
Броміди та йодиди металів подібні до хлоридів. У міру зростання іонного радіуса галогену та підвищення його здатності до поляризації зменшується іонність і збільшується ковалентність зв'язку. З цих причин у ряду фторид – хлорид – бромід – йодид знижуються температури плавлення та кипіння солей, наприклад:

Галогенід калію	KF	KCl	KBr	KI
ΔG^0_{298} , кДж/моль	–537,7	–408,6	–380,1	–322,1
Температура плавлення, °C	858	770	730	686
Температура кипіння, °C	1513	1407	1380	1324

Подібно до фторидів і хлоридів броміди та йодиди можуть мати іонний, іонно-ковалентний та ковалентний зв'язки. Переважно іонними є відповідні сполуки лужних та лужно-земельних металів. Якщо метал утворює кілька галогенідів, то в міру збільшення ступеня його окиснення ковалентний характер зв'язку зростає, наприклад у рядах TiCl₃ – TiCl₄, VCl₂ – VCl₃ – VCl₄ – VCl₅.

Більшість бромідів та йодидів металів добре розчиняється у воді, малорозчинними є сполуки купруму (I), аргентуму, плюмбуму, меркурію. Розчинність у воді іонних галогенідів зазвичай зростає у послідовності фторид < хлорид < бромід < йодид. Такий порядок спостерігається у галогенідів лужних та лужноземельних металів, а також у лантаноїдів, що пояснюють зменшенням у цій самій послідовності енергії кристалічних ґраток солей.

З неметалами галогени утворюють сполуки з ковалентним зв'язком. Найчастіше їх добувають взаємодією простих речовин, наприклад:



До ковалентних належать також міжгалоїдні сполуки. Це газоподібні, рідкі або леткі тверді, речовини:

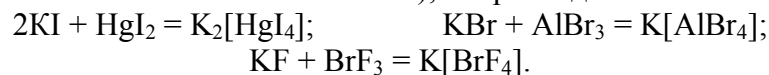
ClF ₃	BrF	BrF ₃	BrF ₅	IF ₅	IF ₇	BrCl	ICl	ICl ₃	IBr
-83	-33	9	-61	10	6 (0,2 МПа)	-54	27	101 (1,7 МПа)	42
12	20	126	41	100	5	5 (розкл.)	97 (розкл.)	64 (розкл.)	119 (розкл.)

Молекули моногалогенідів лінійні, полярні, σ-зв'язок між їхніми атомами є двоцентровим двоелектронним. Структура молекул трифторидів – тригональна біпіраміда, в якій два кути в основі зайняті неподіленими електронними парами атома галогену. Молекули пентафторидів мають форму тетрагональної біпіраміди, одну з вершин якої займає неподілена пара електронів атома галогену, а молекула IF₇ має форму пентагональної біпіраміди. Міжгалоїдні сполуки є дуже реакційноздатними, мають сильні окиснювальні властивості. За своєю хімічною природою іонні галогеніди є основними, іонно-ковалентні – амфотерними, ковалентні – кислотними сполуками. Оскільки хлориди, броміди та йодиди лужних і лужноземельних металів – солі сильних кислот та основ, то у водному розчині вони не піддаються гідролізу.

Іонно-ковалентні галогеніди, наприклад AlCl₃, CrCl₃, AlBr₃, гідролізують за катіоном слабкої основи. Ковалентні галогеніди у воді гідролізують повністю з утворенням галогеноводневої та відповідної іншої кислоти, тобто вони є галогенангідридами кислот, наприклад:

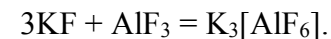


Внаслідок взаємодії між галогенідами різної хімічної природи утворюються комплексні сполуки (галогеніди здатні виявляти властивості основ і кислот за Льюїсом), наприклад:



У зв'язку з більшими розмірами іонів зазначені реакції для бромідів та особливо для йодидів властиві меншою мірою, ніж для

фторидів і хлоридів. Крім того, в них не досягаються вищі координаційні числа комплексоутворювачів, наприклад, для порівняння:



Іони Γ здатні приєднувати молекули йоду з утворенням полійодидів:

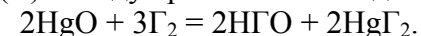


завдяки чому елементарний йод добре розчиняється у розчинах йодидів. Саме утворенням розчинних полійодидів пояснюють той експериментальний факт, що I₂, який виділяється в разі часткового окиснення HI або йодидів, не випадає в осад, а залишається у розчині.

Аналогічно полійодид-іонам можуть утворюватись іони Br₃⁻ і Cl₃⁻, а також іони Γ₃⁻, які побудовані різними галогенами (за винятком фтору), наприклад ICl₂⁻, IBr₂⁻, BrCl₂⁻. Рівновага процесу утворення полігалогенід-іонів залежить від природи галогену. У ряду Cl – Br – I стійкість іонів Γ₃⁻ стрімко зростає, константа рівноваги відповідно становить: для хлору 0,2, для броду 17, для йоду 140. Результатом існування цих рівноваг є вища розчинність вільних галогенів у розчинах галогенідів порівняно з чистою водою.

Іони Γ₃⁻ мають лінійну структуру. Згідно з методом молекулярних орбіталей, вони утворюються за рахунок виникнення трицентрових молекулярних орбіталей внаслідок комбінації трьох атомних р-орбіталей. Одна з молекулярних орбіталей – трицентрова зв'язувальна (Ψ_{мо} = Ψ_{ца} + Ψ_{гр}), друга – двоцентрова незв'язувальна (Ψ_{мо} = Ψ_{гр}), третя – трицентрова розпушувальна (Ψ_{мо} = Ψ_{ца} – Ψ_{гр}). Чотири електрони зв'язку займають зв'язувальну та незв'язувальну молекулярні орбіталі, а розпушувальна молекулярна орбіталь залишається вакантною. Цим забезпечується стійкість трицентрового чотириелектронного зв'язку:

Гіпобромітна (бромнуватиста) HBrO та гіпойодитна (йоднуватиста) HIO кислоти утворюються під час диспропорціювання галогенів у воді. У вільному стані вони не виділені, існують тільки у розбавлених розчинах. Як і хлорнуватисту кислоту, їх добувають обробкою меркурій (II) оксиду бромною або йодною водою:



Солі цих кислот (гіпоброміти та гіпойодити) стійкіші, їх одержують за реакцією диспропорціювання броду та йоду в охолоджених лужних розчинах:

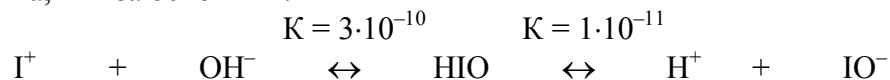


Найпоширенішими є гіпоброміти калію та натрію, які виділені у твердому стані у вигляді кристалогідратів: $\text{KBrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBrO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

НГО – слабкі одноосновні кислоти, їх сила зменшується в такій послідовності:

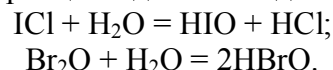
Кислота	HClO	HBrO	HIO
K	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$

Це пояснюють зростанням у цьому напрямку радіуса атома галогену, відповідним зменшенням його електронегативності, внаслідок чого знижується полярність і зростає міцність зв'язку $\text{H}-\text{O}$. Дуже слабка йоднуватиста кислота виявляє властивості амфотерного гідроксиду, причому константа дисоціації HIO за кислотним типом навіть дещо менша, ніж за основним:

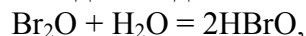


Існування катіона I^+ можна розглядати, як здатність йоду виявляти деякі властивості, характерні для металів.

Бінарні сполуки Бромю (I) та Йоду (I) – малополярні речовини кислотного характеру, про що свідчить їх відношення до води:



Оксид Br_2O ($t_{\text{пл}} = -17^\circ\text{C}$, з розкладом) – червоно-коричнева рідина, дуже нестійка. Він є одним із продуктів термічного розкладу бром (IV) оксиду BrO_2 , який, у свою чергу, утворюється під дією тліючого електричного розряду на сильно охолоджену суміш O_2 з паром Br_2 . Оксид Br_2O взаємодіє з водою:



тобто є ангідридом бромнуватистої кислоти. Для HIO ангідрид невідомий.

Кислоти НГО є сильними окисниками. У ряду $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$ окиснювальна здатність зменшується, що зумовлено зниженням електронегативності атомів кислотоутворювача. В цій самій послідовності також закономірно зменшуються стандартні електродні потенціали реакцій:

Кислота	HClO	HBrO	HIO
$E^0, \text{В}$	1,63	1,59	1,45

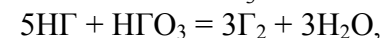
Така сама закономірність спостерігається і для солей, які є набагато слабшими окисниками:

Аніон	ClO^-	BrO^-	IO^-
$E^0, \text{В}$	0,89	0,76	0,49

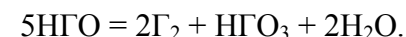
Для HBrO та HIO , подібно до HClO , характерні реакції диспропорціонування за схемою:



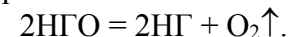
Ця реакція відбувається повільно з хлорнуватистою кислотою HClO , а з бромнуватистою і йоднуватистою кислотами її швидкість сильно зростає. У разі бромнуватистої й особливо йоднуватистої кислот на зазначений основний процес сильно впливає окисно-відновна взаємодія $\text{H}\Gamma$ з окисниками – НГО та HGO_3 :



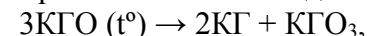
тому загальне рівняння розкладу бромнуватистої та йоднуватистої кислот має вигляд:



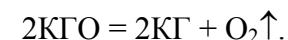
Аналогічно HClO кислоти HBrO і HIO під час опромінення світлом розкладаються в розчині за схемою:



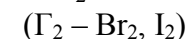
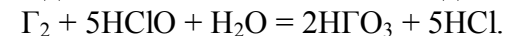
Гіпоброміти та гіпойодити за своїми властивостями подібні до гіпохлоритів. Під час нагрівання вони легко диспропорціують:



а за освітлення або наявності каталізаторів розкладаються з виділенням активного кисню:



Броматну (бромнувату) HBrO_3 та йодатну (йоднувату) HIO_3 кислоти одержують дією сильних окисників на відповідні галогени:

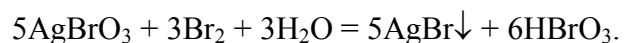


Йоднувату кислоту зазвичай добувають взаємодією йоду з міцною нітратною кислотою:



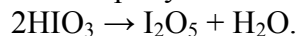
Під час концентрування добутого розчину та його охолодження виділяються безбарвні кристали HIO_3 з температурою плавлення 110°C .

Розчини бромнуватої кислоти можна отримати також за реакцією

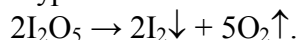


Кислоту HBrO_3 у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 50 % (мас.), HIO_3 – існує у вільному стані. Отже, в послідовності HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 стійкість кислот зростає.

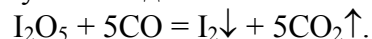
Йоднувата кислота внаслідок тривалого нагрівання (120 °C) розкладається з утворенням ангідриду:



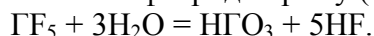
Для кислот HClO_3 та HBrO_3 ангідриди невідомі. Йоднуватий ангідрид I_2O_5 – дуже гігроскопічна безбарвна кристалічна речовина, яка зазвичай має рожевий або жовтуватий відтінок внаслідок наявності слідів йоду. З водою він утворює кислоту. На відміну від оксидів інших галогенів I_2O_5 – термодинамічно стійка сполука, розкладається тільки в разі нагрівання до температури 300 °C:



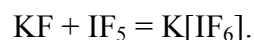
Завдяки своїй окиснювальній здатності йод (V) оксид використовують у газовому аналізі для кількісного визначення CO:



Кислотні властивості мають також фториди бром (V) та йоду (V):



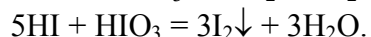
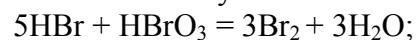
Під час, взаємодії з основними фторидами, вони утворюють комплексні солі:



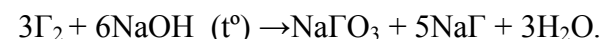
Загалом HGO_3 – сильні одноосновні кислоти, їх сила зменшується в напрямку від хлорнуватої до йоднуватої кислоти:

Кислота	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
К	1	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$

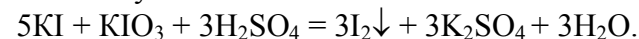
Така послідовність зміни сили кислот зумовлена послабленням електронегативності атома галогену, що спричинює зменшення полярності зв'язку Н–ОГО та його здатності до дисоціації під дією полярних молекул води. Кислоти HGO_3 мають окиснювальні властивості, їх активність закономірно послаблюється в ряду HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 , тобто в напрямку зменшення електронегативності атома галогену та зростання стійкості сполук:



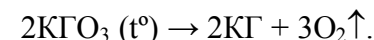
Загальний метод добування солей цих кислот полягає в проведенні процесу диспропорціонування відповідного галогену в гарячому лужному розчині:



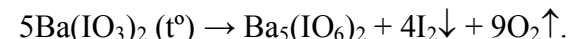
У лужних та нейтральних розчинах солі цих кислот мають низьку окиснювальну здатність, але вона значно зростає у кислому середовищі за рахунок утворення відповідних кислот. Наприклад, KIO_3 практично не окиснює KI у нейтральному середовищі, але ця реакція легко відбувається в кислому:



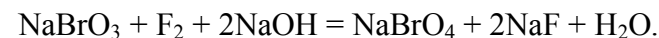
Водночас у разі прожарювання тверді солі є дуже сильними окисниками, оскільки за цих умов вони інтенсивно розкладаються з виділенням активного кисню:



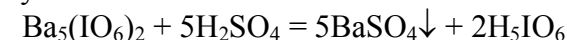
Як уже зазначалося, тверді хлорати під час нагрівання диспропорціують з утворенням суміші перхлорату та хлориду. На відміну від них йодати розкладаються до перйодатів, які є солями ортойодної кислоти:



У ряду сполук Cl(VII) – Br(VII) – I(VII) для Бром чітко простежується вторинна періодичність, зумовлена значним ефектом d-стиснення. З цієї причини, на відміну від Хлору та Йоду, ступінь окиснення +7 для бром нехарактерний, тому існування перброматної (бромної) кислоти HBrO_4 було вперше доведене лише у 1968 р. Цю кислоту не виділено у вільному стані. Солі бромної кислоти (пербромати) отримують окисненням броматів у лужному середовищі дуже сильними окисниками:



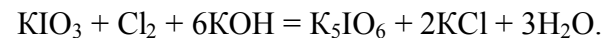
Перйодатна (йодна) кислота – гігроскопічна кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 130$ °C, з розкладом). Її добувають з відповідних солей за реакціями обміну:



або електролітичним окисненням йоднуватої кислоти у водному розчині:



У свою чергу солі йодної кислоти, як зазначалося вище, отримують термічним розкладом йодатів або їх окисненням хлором у лужному середовищі:

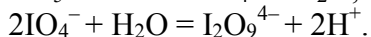
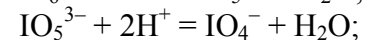
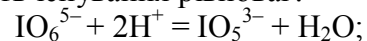


Атом галогену в аніонах хлорної і бромної кислот сполучений з чотирма атомами Оксигену, його валентні орбіталі перебувають у стані

sp^3 -гібридизації. Стійкість sp^3 -гібридизованого стану в ряду сполук $Cl(VII) - Br(VII) - I(VII)$ різко зменшується. З цієї причини бромна кислота дуже нестійка, а в йодній кислоті H_5IO_6 ($HIO_4 \cdot 2H_2O$) атом Йоду перебуває в sp^3d^2 -гібридизованому стані, тобто координаційне число атомів Йоду в цій кислоті дорівнює шести.

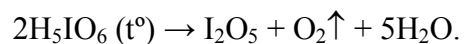
Молекула йодної кислоти має октаедричну будову, в ній шість атомів Оксигену розміщені навколо центрального атома Йоду. Розміщенню такого числа атомів сприяє великий розмір атома Йоду, тоді як навколо меншого за розміром атома Хлору можуть розміститися тільки чотири атоми Оксигену.

Бромна кислота $HBrO_4$ – дуже сильна одноосновна кислота. На відміну від неї йодна кислота H_5IO_6 – слабка п'ятиосновна кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 10^{-15}$). Склад йодної кислоти можна подати загальною формулою $(HIO_4)_m \cdot (H_2O)_n$, В усіх таких сполуках атоми Гідрогену здатні заміщуватися на атоми металу. Граничними формами є ортойодна H_5IO_6 ($m = 1$, $n = 2$) та метайодна HIO_4 ($m = 1$, $n = 0$) кислоти. Остання дуже нестійка, але здатна утворювати досить стійкі солі. При нейтралізації йодної кислоти залежно від умов утворюються середні або кислі солі, які відповідають різним формам кислоти. У розчинах періодатів припускають існування рівноваг:

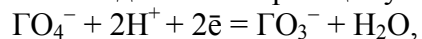


Дві перші реакції відбуваються в кислому середовищі, третя – в лужному. Залежно від концентрації та кислотності розчину утворюються солі: орто- (IO_6^{5-}), мезо- (IO_5^{3-}), мета- (IO_4^-) та диперіодати ($I_2O_9^{4-}$), наприклад відомі солі Аргентуму: Ag_5IO_6 , $Ag_2H_3IO_6$, Ag_3IO_5 , Ag_2HIO_5 , $AgIO_4$. Періодат-іон IO_6^{5-} має структуру правильного октаедра з атомом Йоду в центрі та довжиною зв'язків I–O 185 пм (рис. 50), іон IO_4^- – форму правильного тетраедра з довжиною зв'язків I–O 179 пм.

Під час нагрівання до температури плавлення ортойодна кислота розкладається:



За окиснювальною здатністю йодна й особливо малостійка бромна кислоти перевищують хлорну. Про це свідчить порівняння стандартних електродних потенціалів E^0 однотипних реакцій у кислому середовищі:



які становлять для сполук Хлору 1,19 В, Брому – 1,76 В, Йоду – 1,65 В.

Бром використовують для виробництва фотоматеріалів, броморганічних сполук, барвників, фармацевтичних препаратів. Бромна вода – насичений розчин Br_2 у воді (3,5 % (мас.) Br_2) є окисником і бромувальним агентом. Аргентум бромід, який добувають взаємодією бромну із сріблом або $AgNO_3$ з KBr чи HBr , широко використовують як компонент світлочутливого шару фотопаперу, кіно- і фотоплівки. Бромпохідні органічних речовин застосовують як розчинники (наприклад, бромформ $CHBr_3$), для виготовлення запашних речовин у парфумерії (наприклад, β -бромстирол $C_6H_5CH=CHBr$ має запах гіацинта), кислотно-основних індикаторів (бромфеноловий червоний), інсектицидів (бромфос) тощо.

Йод використовують як антисептик у медицині, для проведення транспортних реакцій щодо очищення Zr та Ti (йодидне рафінування), синтезу напівпровідникових матеріалів, як аналітичний реагент тощо. Важливими галузями застосування йоду та його сполук є аналітичні методи титриметричного аналізу – йодометрія та йодатометрія. В основу йодометрії для визначення відновників покладено реакцію відновлення йоду у водному розчині йодиду калію:



Найчастіше надлишок йоду визначають титруванням стандартним розчином тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$. Аналіз окисників ґрунтується на визначенні кількості йоду, який утворився внаслідок їх взаємодії з калій йодидом (зворотна реакція). Йод, який виділяється, також визначають титруванням $Na_2S_2O_3$. Йодатометрія – метод визначення відновників за реакцією їх окиснення калій йодатом KIO_3 . Йодоводень використовують для добування йодидів та як відновник. Поширеним препаратом є KI , який застосовують як лікарський засіб у медицині та ветеринарії, реактив у йодометрії, домішку для збільшення розчинності йоду у воді та полярних розчинниках. Солі AgI та PbI_2 використовують для викликання штучного дощу.

Контрольні питання і задачі

1. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: $KMnO_4 \rightarrow Cl_2 \rightarrow KCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3$
2. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: $KBr \rightarrow Br_2 \rightarrow HBrO_3 \rightarrow Br_2 \rightarrow HBrO \rightarrow HBr$
3. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: $I_2 \rightarrow PI_3 \rightarrow HI \rightarrow KI \rightarrow I_2 \rightarrow HIO_3$

4. В розчин хлоридної кислоти занурили металічну пластинку масою 50 г. Після витіснення 336 мл водню (н.у.) маса пластинки зменшилася на 1,68%. Визначити еквівалент металу з якого зроблена пластинка.
5. При повному згоранні наважки органічної бромвмісної речовини масою 1,88 г одержано 0,88 г CO_2 і 0,3 г H_2O . Після перетворення всього броду, що містився в наважці, в бромід срібла одержано 3,76 г AgBr . Густина пари речовини за воднем рівна 94. Визначити молекулярну формулу досліджуваної речовини.
6. При анеміях використовують 8,3%-й розчин хлоридної кислоти (густина 1,04 г/мл). Для введення беруть 0,75 мл такого розчину й розводять водою до 50 мл. Визначити pH отриманого розчину.
7. Вміст хлоридної кислоти в шлунковому соку людини складає 0,0365% (густина шлункового соку 1 г/мл). Розрахувати pH шлункового соку.
8. Чи утвориться осад, якщо змішати рівні об'єми розчинів натрій хлориду та талій нітрату, концентрація кожного з яких дорівнює 0,04 моль/л? $\text{ДР}(\text{TlCl})=1,7 \times 10^{-4}$.
9. Визначити розчинність в г/л кальцій фториду, якщо добуток розчинності цієї сполуки дорівнює 4×10^{-11} .
10. Визначити pH розчину, в 400 мл якого міститься 3 г натрій фториду.
11. Хлор застосовують для знищення польових гризунів. Для цього його впускають в їхні нори через шланг. Які дві властивості хлору зумовлюють таке його застосування?
12. В одному літрі океанської води міститься в середньому 27,6 г натрій хлориду, 0,8 г калій хлориду, 3,2 г магній хлориду, 2,1 г магній сульфату і 1,3 г кальцій сульфату. Скільки гідрогенхлориду можна добути, якщо залишок після випарювання 1 м^3 такої води обробити сульфатною кислотою?

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

1.1. Визначення розчинених у воді вільних кислот і лугів

Кислотність природних вод залежить від концентрації розчиненого вільного діоксиду вуглецю та вмісту гумінових та інших слабких органічних кислот. Визначення кислотності проводять одразу після відбору проби води. Лужність води зумовлена вмістом у ній солей вугільної кислоти, а також органічних основ та аніонів органічних кислот. Визначення лужності треба проводити безпосередньо після відбору проби води, але не пізніше, ніж через 24 год.

Визначення розчинених у воді вільних кислот і лугів, а також компонентів карбонатної системи та агресивного діоксиду вуглецю ґрунтується на титруванні проби води робочими розчинами гідроксиду натрію або хлоридної кислоти до певних значень pH, які фіксують за допомогою кольорових індикаторів або pH-метрично зі скляним електродом.

Компоненти карбонатної системи перебувають у хімічній рівновазі, яка залежить від pH води. При $\text{pH} < 4$ гідрокарбонати і карбонати практично відсутні у воді. В інтервалі pH 4-8 домінують молекули $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2)$ та іони HCO_3^- , причому концентрація останніх збільшується при підвищенні pH і досягає максимального значення при $\text{pH} 8,3\text{-}8,4$. Коли $\text{pH} > 8,3$, відносна частка CO_3^{2-} збільшується, частка HCO_3^- зменшується, а молекул $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2)$ практично немає.

Кислотність води визначають титруванням розчином лугу. Якщо вода має $\text{pH} < 5$, то титруванням до встановлення $\text{pH} = 5$ по метилоранжу визначають вільну кислотність (m). Для визначення загальної кислотності (p) пробу води титрують лугом до $\text{pH} = 8,3$ у присутності фенолфталеїну. Вільна кислотність є частиною загальної кислотності і зумовлена присутністю у воді більш міцних кислот, ніж H_2CO_3 . Вміст вільної вугільної кислоти дорівнює різниці p-m. Якщо досліджувана вода має $\text{pH} > 8,3$ (при додаванні фенолфталеїну виникає світло-малинове забарвлення), то її кислотність дорівнює нулю.

Лужність води визначають титруванням розчином соляної або сірчаної кислоти. Якщо вода має $\text{pH} > 8,3$ визначають вільну лужність (n), зумовлену наявністю у воді іонів CO_3^{2-} та аніонів інших міцних основ. Для визначення загальної лужності (q) титрування кислотою проводять до $\text{pH} = 4,5$ у присутності метилоранжу. Вільна лужність є частиною загальної лужності. Різниця q-n дорівнює вмісту гідрокарбонат-іонів; цю величину, виражену в ммоль-екв./л, називають карбонатною або тимчасовою твердістю води. Якщо проба води має $\text{pH} < 4,5$ (при додаванні метилоранжу виникає оранжеве або червоне забарвлення), то її лужність дорівнює нулю.

Визначивши експериментально концентрацію гідрокарбонат-іонів та pH води (концентрацію H^+), можна наближено визначити концентрацію молекул H_2CO_3 та іонів CO_3^{2-} за формулами:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] K_1 \quad \text{та} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K_2 [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+],$$

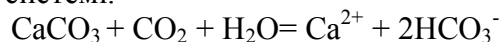
де K_1 і K_2 – константи дисоціації вугільної кислоти.

Для одержання точних результатів у розрахунках треба враховувати коефіцієнти активності іонів, які залежать від іонної сили

природної води μ , та температуру води, яка впливає на константи дисоціації вугільної кислоти; відповідні дані можна знайти в спеціальній гідрохімічній літературі.

У водах, кольоровість яких перевищує 40° , інколи визначають також гуматну лужність.

У природних водах завжди містяться іони кальцію, що утворюють малорозчинний карбонат кальцію, до складу якого входить один із компонентів карбонатної рівноваги - іони CO_3^{2-} . Під дією розчиненого у воді вуглекислого газу вапняк розчиняється у зв'язку з утворенням більш розчинної сполуки гідрокарбонату кальцію, яка дисоціює на іони кальцію і гідрокарбонату. Розчинення карбонату кальцію під дією діоксиду вуглецю має місце тільки в тому випадку, коли концентрація HCO_3^- (CO_2) перевищує концентрацію, що відповідає стану рівноваги в системі:



Якщо у воді концентрація вуглекислого газу більша ніж потрібно для підтримання стану рівноваги в цій реакції, то надлишок вуглекислого газу є агресивним, він взаємодіє з металами або бетоном, розчиняючи їх.

Для знаходження концентрації агресивного діоксиду вуглецю треба визначити концентрацію вільної вугільної кислоти $p\text{-m}$ і порівняти її з концентрацією C_{CO_2} , яка відповідає відзначеній вище рівновазі. Коли $p\text{-m} \leq C_{\text{CO}_2}$, то у воді відсутній агресивний діоксид вуглецю. Якщо $p\text{-m} > C_{\text{CO}_2}$, то така вода здатна розчиняти CaCO_3 .

Титруванню з кольоровими індикаторами заважають забарвлення води, її каламутність, а також наявність у воді міцних окислювачів, наприклад хлору, який руйнує індикатор. У таких випадках застосовують рН-метричне титрування. При наявності звичайних кількостей солей алюмінію та заліза (III), які гідролізують і знижують рН води, вільну кислотність визначають після додавання надлишку розчину калій фториду. При визначенні загальної кислотності, вмісту вуглекислого газу та гідрокарбонат-іонів титруються і слабкі органічні кислоти та основи: однак їхня концентрація у природних водах значно менша від кількості карбонатів, тому ними можна нехтувати.

Методика визначення вільної і загальної кислотності та вільної вугільної кислоти. Якщо вода має рН $< 4,5$, то до 100 мл проби додають 2 краплини розчину метилоранжу і титрують 0,1 моль/л розчином їдконого натру до появи жовтого забарвлення індикатора. При рН-метричному визначенні титрують до встановлення рН 4,5. В іншу

колбу відбирають 100 мл води, додають 3-4 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 моль/л розчином гідроксиду натрію до появи рожевого забарвлення індикатора. При рН-метричному визначенні титрують до встановлення рН $\geq 8,3$. Якщо вода має рН 8,3, то її кислотність дорівнює нулю.

Методика визначення лужності, загальної лужності та гідрокарбонат-іонів. Якщо вода має рН $> 8,3$, то до 100 мл проби додають 2-3 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 моль/л соляною кислотою до переходу жовтого кольору в оранжевий. При рН-метричному визначенні титрують до встановлення рН 4,5. Якщо проба містить багато карбонатів, то при титруванні виділяється CO_2 , що заважає точному визначенню кінця титрування. В цьому випадку при титруванні через пробу продувають повітря, очищене від вуглекислого газу. Якщо проба має рН $\leq 5,4$, то її лужність дорівнює нулю.

Методика визначення гуматної лужності. Метод ґрунтується на властивості гуматів взаємодіяти з сильною кислотою з утворенням гумінових кислот, які потім титрують гідроксидом натрію. Після визначення загальної лужності по метилоранжу додають до проби, яку вже від титрували, 1 мл 0,1 моль/л соляної або сірчаної кислоти (молярна концентрація еквівалента 0,1 моль/л). Суміш кип'ятять 2-3 хв. для видалення карбонатів, потім швидко охолоджують під струменем водопровідної води, додають 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 моль/л розчином гідроксиду натрію до появи світло-малинового забарвлення.

Вільну та загальну кислотність обчислюють за формулами:

$$m = (Cv_1 1000) / v; \quad p = (Cv_2 1000) / v,$$

де С- концентрація робочого розчину лугу, моль/л;

v- об'єм проби води, мл;

v_1 -об'єм робочого розчину лугу, витраченого на титрування до встановлення рН 4,5, мл;

v_2 -об'єм робочого розчину лугу, витраченого на титрування до встановлення рН 8,3, мл.

Вміст вільної вугільної кислоти обчислюють за формулою:

$$\text{CO}_2 = 44(p - m),$$

де 44- молярна маса еквівалента CO_2 , що дорівнює його молекулярній масі, тому що вільна вугільна кислота титрується лугом до HCO_3^- .

Вільну лужність та загальну лужність визначають за формулами:

$$n = (Cv_1 1000) / v; \quad q = (Cv_2 1000) / v,$$

де С- концентрація робочого розчину соляної кислоти, моль/л;

v - об'єм проби води, мл;

v_1 -об'єм робочого розчину кислоти, витраченої на титрування до встановлення рН 8,3, мл;

v_2 -об'єм робочого розчину кислоти, витраченої на титрування до встановлення рН 4,5, мл.

Концентрацію іонів HCO_3^- обчислюють за формулами:

$$C_x = q - n; C_y = M(q - n),$$

де M - молярна маса еквівалента гідрокарбонат-іону (61,02).

Гуматну лужність визначають за формулою:

$$\Gamma = C(v_1 - v_0)1000/v,$$

де C - концентрація робочого розчину лугу, моль/л;

v - об'єм проби води, мл;

v_1 -об'єм робочого розчину лугу, витраченого на титрування після підкислення проби, мл;

v_0 -об'єм робочого розчину лугу, еквівалентний кількості добавленої кислоти, мл.

Вміст агресивного діоксиду вуглецю дорівнює його концентрації, яка перевищує концентрацію вільної кислоти в системі, що перебуває в рівновазі з осадом карбонату кальцію. Концентрація гідрокарбонат-іонів в ммоль/л дорівнює концентрації в ммоль-екв./л, тобто величині $q - n$, тому що кислотою титрувались іони HCO_3^- до H_2CO_3 . Концентрацію катіонів кальцію знаходять експериментально. Для наближення розрахунків коефіцієнт активності приймають рівним одиниці. Тоді:

$$C_{\text{CO}_2} = [\text{Ca}^{2+}]K_2(q - n)^2 / K_1 \text{ДР}_{\text{CaCO}_3}.$$

Концентрацію агресивного діоксиду вуглецю знаходять за формулою:

$$\text{CO}_2 = 44(p - m - C_{\text{CO}_2}).$$

Для точних розрахунків знаходять коефіцієнти активності іонів HCO_3^- та Ca^{2+} за табличними довідниковими даними для певної іонної сили.

Визначення гігроскопічної води. Гігроскопічною називають воду, яка поглинається ґрунтом із повітря і видаляється з нього при температурі 100-105° С. Гігроскопічна вода перебуває в рівновазі з паруватою водою атмосфери і характеризує вологість повітряно-сухого ґрунту. У донних відкладах гігроскопічну воду визначають у повітряно-сухих пробах і її вміст залежить від дисперсного складу проби.

Висушування при температурі 100-105 °С призводить до втрат адсорбованих ґрунтом газів – таких як вуглекислий газ, аміак та інші – і частково до втрати гідратної води, яка входить, наприклад, до складу

гіпсу $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Через те результати визначення гігроскопічної води можуть бути завищеними, зокрема при аналізі ґрунтів, відібраних із гіпсоносних горизонтів.

В бюксі з притертою кришкою зважують 1-2 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту, поміщають відкритий бюкс в сушильну шафу і висушують пробу при 100-150 °С протягом 5 годин. Бюкс виймають з сушильної шафи, закривають кришкою і поміщають в ексикатор на 20-30 хв. Вміст гігроскопічної води в процентах відносно маси сухої проби розраховують за формулою:

$$(\text{H}_2\text{O}) = (m_1 - m_2)100 / g,$$

де m_1 - маса бюкса з наважкою ґрунту до висушування, г;

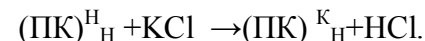
m_2 - те ж саме після висушування, г;

g - маса проби після висушування, г.

В подальшому результати визначення хімічних інгредієнтів у пробі повітряно-сухого ґрунту перераховують на сухий, оскільки вміст гігроскопічної води в ґрунтах і навіть в пробах одного і того ж ґрунту, відібраних із різних горизонтів, є неоднаковими. Для цього результати аналізу помножують на коефіцієнт $K = 100 / (100 - \% \text{H}_2\text{O})$.

При визначенні кількох хімічних інгредієнтів з однієї витяжки проби ґрунту доцільно спочатку розраховувати масу сухої проби, помножуючи масу повітряно-сухого ґрунту на коефіцієнт $K = (100 - \% \text{H}_2\text{O}) / 100$, і розраховувати процентний вміст визначуваних інгредієнтів у сухому ґрунті.

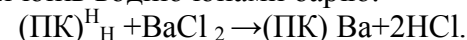
Методика визначення кислотності сольової витяжки ґрунту та обмінної кислотності. Кислотність кислих ґрунтів та донних відкладів визначають витісненням іонів водню 1 моль/л розчином калій хлориду при рН 5,6-6,0:



За величиною рН отриманого розчину зясовують ступінь кислотності досліджуваної проби.

Зважують у стакані на технічних терезах 20 г повітряно-сухої або сухої проби, додають 50 мл 0,1 моль/л розчину калій хлориду і збовтують 5 хв. Через 10-15 хв. після збовтування, коли основна частина проби осіде на дно, відбирають порцію розчину і визначають рН зі скляним електродом.

Обмінну кислотність (обмінний водень) визначають шляхом повного витіснення іонів водню іонами барію:



Кількість іонів водню, які перейшли у розчин, визначають титруванням робочим розчином лугу.

1-10 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту або сухих донних відкладів заливають у стакані невеликою порцією 1,0 моль/л розчину барій хлориду, який має рН=6,5. При інших значеннях рН кислотність цього розчину коригують розбавленням лугом або соляною кислотою. Розчин з пробєю перемішують і декантують через щільний фільтр. Фільтрат збирають у конічну колбу на 500 мл.

Коли об'єм фільтрату досягне 300-400 мл, додають 10-15 краплин індикатора бром тимолового синього (1% розчин у 20% етанолі) і титрують 0,02 моль/л розчином гідроксиду натрію до появи стійкого синього кольору. Якщо на титрування витрачено понад 1 мл розчину лугу, то продовжують промивати пробу, збираючи фільтрат кожного разу в чисту колбу. Промивання закінчують тоді, коли на титрування 300-400 мл фільтрату витрачається менше 1 мл розчину лугу.

Кількість обмінних іонів водню обчислюють за формулою:

$$N=100vCK/ g,$$

де V- загальний об'єм лугу, витрачений на титрування, мл;

C- концентрація лугу, моль/л;

K-коефіцієнт перерахунку на суху пробу;

g-маса наважки повітряно-сухої проби,г.

Дослід 1. Налийте у три пробірки по 10-15 краплин дистильованої води і помістіть їх у штатив в один ряд. Додайте у ліву пробірку 1-2 н розчину хлоридної кислоти, в праву – 1 краплину 1-2 н розчину гідроксиду натрію, після чого внесіть в пробірки по одній краплині лакмусу і зверніть увагу на забарвлення індикатора в кожній пробірці. Повторіть подібний дослід з метиловим оранжевим, фенолфталеїном і алізариним жовтим. За наявності достатньої кількості пробірок і великого штативу можна дослід проводити одночасно з усіма індикаторами, розмістивши пробірки у декілька рядів. Результат дослідів представити у таблиці:

Індикатор	Інтервал переходу індикатора	Забарвлення індикатора у середовищі		
		кислий	нейтральний	лужний
Лакмус	5,0-8,0			
Метилоранж	3,1-4,4			
Фенолфталеїн	8,0-9,8			
Алізариний червоний	10,0-12,0			

У якому інтервалі шкали рН метиловий оранжевий має жовте забарвлення, фенолфталеїн безбарвний, а алізариний жовтий зберігає колір? Чи можна з допомогою метилового оранжевого відрізнити помірно кисле середовище (рН=3) від слабко кислого (рН=5), слабко кисле середовище від нейтрального, нейтральне від лужного? Чи можна з допомогою фенолфталеїну відрізнити кисле середовище від нейтрального, нейтральне від слабко лужного (рН=8), слабко лужне від помірно лужного (рН=11)?

Дослід 2. рН розчину можна встановити з допомогою кількох індикаторів, які мають різні інтервали переходу в порівняно вузькій області шкали рН. Точність методу залежить від числа і підбору індикаторів. Налийте в 3-4 пробірки по 15-20 крапель досліджуваного розчину. Щоб зменшити кількість пробірок і перелік індикаторів, потрібно попереднім дослідом визначити, в якій області – кислій чи лужній – лежить значення рН досліджуваного розчину. Для цього в одну із пробірок достатньо додати 1-2 краплі лакмусу. Якщо середовище кисле, то подальші проби з індикаторами, інтервали переходу яких лежать у лужному середовищі, виключаються і, навпаки, при синьому кольорі лакмусу, тобто при лужній реакції середовища, виключається дослід з індикаторами, інтервал переходу яких лежить у кислому середовищі, і подальші досліді потрібно проводити з індикаторами, інтервал переходу яких лежать в лужній області.

Припустимо, що після того як з допомогою лакмусу було встановлено кислий характер розчину, подальші випробовування проводилися метиловим оранжевим і метиловим червоним. При цьому забарвлення першого розчину виявилось жовтим (рН $\geq 4,4$), а другого – оранжево-червоним (рН $\leq 6,2$). Отже, рН досліджуваного розчину лежить в інтервалі 4,4-6,2.

В другому досліді після додавання лакмусу розчин забарвлюється в синій колір. Подальші дослідження проводилися з фенолфталеїном і алізариним жовтим. Перший розчин забарвлюється в рожевий колір (рН > 9), а жовтий колір алізариного жовтого означає, що рН ≤ 10 , отже, рН досліджуваного розчину лежить у межах 9-10.

Дослід 3. Смужку універсального папірця на 1/3 потрібно занурити на кілька секунд у досліджуваний розчин, після чого, порівнюючи забарвлення мокрої смужки зі шкалою кольорів, знайдіть приблизне значення рН розчину. При визначенні рН суспензій або слабко зафарбованих розчинів рекомендується нанести краплину

досліджуваної рідини на індикаторну смужку з допомогою скляної палички і порівняти зі шкалою зворотну сторону папірця.

Дослід 4. Налийте в окремі пробірки розчини хлориду натрію, хлориду барію, сульфату натрію і нітрату калію; потрібно визначити реакції розчинів з допомогою універсального індикаторного папірця. Для цього розріжте смужку індикаторного паперу на 4-5 частин, і, поклавши їх на смужку білого фільтрувального паперу, доторкніться шматочка індикаторного папірця скляною паличкою, яка змочена у досліджуваній розчин. Перш ніж випробовувати наступний розчин необхідно скляну паличку сполоснути водою. Чи є у розчинах солей надлишок іонів водню і гідроксилу?

Дослід 5. Налийте в одну пробірку 5-6 краплин розчину карбонату натрію, в іншу - такий же об'єм сульфату натрію і порівняйте забарвлення обох розчинів з допомогою універсального індикаторного папірця. Заповніть таблицю:

Сіль	[OH ⁻]	pH

1.2. Визначення в поверхневих водах, ґрунтах та донних відкладах сполук бору

У поверхневих водах розчинені сполуки бору у формі аніонів орто- і мета-борної кислот містяться у невеликих кількостях. Борати визначають головним чином у водах, які використовують для зрошування. Пробу води відбирають в поліетиленові бутлі або склянки, до складу яких не входить бор. Для визначення 2-50 мг/л боратів застосовують фотометричний метод з карміною кислотою, а при більших концентраціях – титриметричний метод.

У ґрунтах та донних відкладах найчастіше визначають загальний вміст та рухомі форми бору. Для цього пробу сплавляють у платиновому тиглі з 5-6 кратним надлишком безводної соди. Після охолодження тигель промивають у стакані гарячою водою і додають кілька краплин концентрованої сульфатної кислоти. При цьому нерозчиненою залишається тільки силіційова кислота. Розчин з осадом переносять у мірну колбу на 200 мл, доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. Після повного осідання силіційової кислоти відбирають піпеткою аліквоту і визначають вміст бору фотометричним методом.

Для визначення рухомих форм бору до 20-50 г проби ґрунту або донних відкладів додають 40-100 мл дистильованої води і кип'ятять із зворотним холодильником 10 хв. Гарячу витяжку фільтрують через складчастий фільтр, додають 1 мл 1 моль/л розчину лугу і випарюють у платиновій чашці досуха. Сухий залишок прожарюють у муфельній печі при 450-500 °С протягом 1-2 год. для повного розкладу органічних речовин і нітратів. Прожарений залишок розчиняють у 5-10 мл 0,2 моль/л сірчаної кислоти і доводять об'єм у мірній колбі на 100 мл до риски дистильованою водою.

Фотометричне визначення боратів з карміною кислотою.

Сірчаноокислий розчин кармінової кислоти в присутності боратів повільно змінює своє забарвлення з червоного на синє. Визначенню боратів не заважають іони, які звичайно присутні у природних водах. Відібрають 2 мл проби води, в якій кількість борату в межах 2-20 мг $\text{BO}_2/\text{л}$ і переносять у невелику колбочку або стакан на 50 мл. Додають 2 краплини концентрованої сірчаної кислоти, перемішують розчин і після охолодження додають ще 10 мл сірчаної кислоти. Знову перемішують, охолоджують і приливають 10 мл 0,05% розчину кармінової кислоти у концентрованій сірчаній кислоті. Після перемішування розчину його залишають стояти протягом 45 хв. після чого вимірюють оптичну густину при 585 нм у кюветі з товщиною шару 1 см на фоні холостого досліджу.

Для побудови градуовального графіка в мірні колби на 50 мл наливають 0; 4; 10; 20; 30; 40 мл стандартного розчину борної кислоти з концентрацією 0,025 мг $\text{BO}_2/\text{л}$. Розчини доводять до мітки.

Концентрацію борат-іонів у мг/л визначають за формулою:

$$C_x = 2C/v,$$

де C - концентрація боратів, знайдена за градуовальник графіком, мг/л;

v – об'єм проби води, мл;

2 – об'єм, до якого доводять пробу на початку визначення, мл.

Титриметричне визначення з манітом. Борати в нейтральному середовищі утворюють з манітом стійку комплексну кислоту, яку можна титрувати розчином гідроксиду натрію. Вміст боратів пропорційний кількості лугу, витраченого на титрування. Метод використовують для аналізу вод з відносно високою концентрацією боратів і для визначення комплексних сполук бору. Метод трудомісткий через те, що потрібно усувати багато сполук, що

заважають аналізу (фосфати, германій, ванадій (IV), алюміній, залізо (III), свинець (II), цинк, марганець (II)).

До 200 мл одержаної після видалення речовин, що заважають аналізу проби, додають кілька крапель 1% розчину бром тимолового синього і титрують 1 моль/л розчином соляної кислоти до жовто-зеленого кольору. При електрометричному визначенні точки еквівалентності титрують до pH 7. Приливають ще 0,5 або 1 мл 1 моль/л HCl, нагрівають до кипіння, перемішують для видалення діоксиду вуглецю і швидко охолоджують. Надлишок кислоти обережно нейтралізують 1 моль/л розчином лугу і закінчують нейтралізацію приливанням 0,1 моль/л лугу до переходу забарвлення індикатора або pH 7,0. Після цього всипають у розчин 10 г маніту і титрують 0,1 моль/л лугу до одержання початкового забарвлення індикатора або до pH 7,0. Аналогічно проводять холосте визначення з дистильованою водою.

Концентрацію борат-іонів у мг/л обчислюють за формулою:

$$C_x = (v_1 - v_2) C \times M \times 1000 / v,$$

де $v_1 - v_2$ – об'єм робочого розчину лугу, який витрачено на титрування проби після додавання маніту і на визначення у холостому досліді після додавання маніту, мл;

C – концентрація розчину лугу, моль/л;

M – молярна маса еквіваленту іону BO_2^- (42,81);

v – об'єм проби води, мл.

Дослід 1. Добування борної кислоти із бури. До 5-6 крапель насиченого розчину бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ додати 2-3 краплі концентрованої сірчаної кислоти. Охолодити пробірку під краном в струмені холодної води і відмити утворення кристалів борної кислоти. Записати рівняння реакції.

Дослід 2. Гідроліз бури і реакції її водного розчину. Налийте в пробірку декілька крапель розчину бури і 1-2 краплі розчину фенолфталеїну. Що відбувається? Записати рівняння реакції.

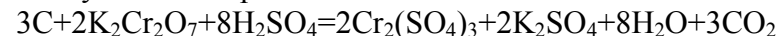
Дослід 3. Утворення і горіння ефірів борної кислоти. Помістити в невелику фарфорову чашечку або тигель 2-3 кристалика бури, 3-4 краплі концентрованої сірчаної кислоти і 6-8 крапель етилового спирта. Суміш перемішати скляною паличкою і підпалити борноетиловий ефір сірником. Відмити колір полум'я. Записати рівняння реакції.

Лабораторна робота №2

2.1. Визначення вуглецю органічних сполук у ґрунтах та донних відкладах

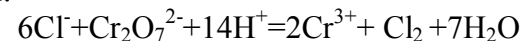
Вуглець органічних сполук у ґрунтах та донних відкладах визначають газооб'ємним методом, який полягає у прожарюванні проби при температурі 950°C і вимірюванні за допомогою газоаналізатора об'єму діоксиду вуглецю, що утворився внаслідок згорання органічних сполук. Це точний метод аналізу, однак він є тривалим і малопридатним для масових аналізів. Більш простий і експресний, однак менш точний метод ґрунтується на мокрому спалюванні органічних сполук.

Органічні сполуки ґрунтів та донних відкладів, які мають в основному гумусову природу, розкладають сумішню розчинів дихромату калію та сірчаної кислоти при нагріванні. Вважають, що в органічних сполуках атоми вуглецю мають нульовий ступінь окиснення і реакція відбувається за рівнянням:



Залишок дихромату титрують розчином солі Мора. За різницею концентрації дихромату до і після проведення реакції знаходять вміст вуглецю органічних сполук у пробі.

Метод не придатний для аналізу ґрунтів та донних відкладів з вмістом гумусових речовин понад 15%, тому що не досягається повнота окиснення органічних сполук. При наявності значної кількості карбонатів їх попередньо розкладають, змочуючи пробу невеликою кількістю сірчаної кислоти (1:1). При вмісті хлоридів понад 1% у розрахунки результату аналізу вводять поправку на витрату дихромату для їх окиснення:



Залежно від очікуваного вмісту гумусових речовин у пробірку відбирають наважку повітряно-сухої проби ґрунту у кількості 0,05-0,5 г при вмісті гумусових речовин у межах від 15 до 1%. При аналізі піщаних ґрунтів та донних відкладів з малим вмістом гумусу наважку проби збільшують до 1 г. Пробу ґрунту переносять у суху конічну колбу на 100 мл і за різницею маси пробірки з пробою і без неї знаходять масу наважки. Додають по краплинах 10 мл розчину дихромату калію з концентрацією 0,4 моль екв./л у розведеній сірчаній кислоті (1:1), закривають колбу лійкою і ставлять на гарячу піщану баню. Після початку кипіння, яке супроводжується виділенням з розчину дрібних бульбашок вуглекислого газу, витримують точно 5 хв.,

стежачи за тим, щоб кипіння не було інтенсивним і щоб із лійки не виділялися пари.

Кип'ятіння розчину є відповідальною стадією, від якої значною мірою залежить результат аналізу. Повільне слабке кипіння протікає у межах температури 140-180°C, при якій дихромово кислота ще не розкладається. Якщо допустити випаровування води, то кислотність розчину збільшується і дихромово кислота частково розкладається, що впливає на результат аналізу.

У процесі кип'ятіння забарвлення розчину змінюється від жовтогарячого до буруватого. Якщо розчин стає зеленим, то це свідчить про повне відновлення хрому (VI) до хрому (III) і про нестачу дихромату калію. У такому випадку для аналізу беруть меншу наважку проби ґрунту або донних відкладів.

Після закінчення кип'ятіння колбу охолоджують, додають 30-40 мл дистильованої води і залишок дихромату титрують 0,25 моль/л розчином солі Мора з індикатором фенолфталеїном.

Вміст вуглецю органічних сполук, %, обчислюють за формулою:

$$C=100(10C-vC_1)MK/1000g,$$

де 10- об'єм розчину дихромату калію, взятий для окиснення органічних сполук, мл;

C- його концентрація, моль еkv./л;

v- об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування залишку дихромату, мл;

C₁-концентрація розчину солі Мора, моль/л;

g - маса наважки повітряно-сухої проби ґрунту, г;

M-молярна маса еквівалента вуглецю $M(1/4C)=3$;

K-коефіцієнт перерахунку на суху пробу.

При аналізі донних відкладів K=1, величина g дорівнює масі наважки сухої проби.

Органічні кислоти є одним з найбільш поширених компонентів природних вод різного походження і часто складають значну частину всіх органічних речовин. Основні джерела їх надходження – це біологічні ті біохімічні процеси, які відбуваються в природних водах, зокрема розвиток і відмирання гідробіонтів, біохімічна взаємодія різних організмів, ферментативне розкладання високомолекулярних сполук тощо. Органічні кислоти потрапляють у природні води із стічними водами та атмосферними опадами.

Водорозчинні органічні кислоти містяться в природних водах як у вигляді не дисоційованих молекул, так і частково в іонній формі.

Високомолекулярні аліфатичні карбонові кислоти концентруються на поверхні розподілу фаз, а саме на колоїдних частках і зависах. Деякі органічні кислоти містяться у природних водах у вигляді комплексних сполук з іонами заліза, алюмінію, мангану та іншими іонами металів.

Методи визначення органічних кислот можна поділити на гравіметричні, титриметричні, фотометричні та хроматографічні. При гравіметричному визначенні органічних кислот їх осаджують у вигляді малорозчинних солей барію та срібла з подальшим зважуванням осадів або екстрагують діетиловим чи петролейним ефіром. Одержаний екстракт висушують, відганяють ефір і залишок зважують. Органічні кислоти можна визначити титриметричним методом безпосередньо у пробі води. Спочатку визначають загальну лужність, а потім, після відокремлення вуглекислого газу, вміст органічних кислот. В основу фотометричних методів визначення покладено властивість органічних кислот та їх похідних утворювати забарвлені сполуки з іонами міді або заліза, а також властивість окислюватись у середовищі сірчаної кислоти і дихромату калію. Фотометричні методи придатні для визначення окремих органічних кислот і не можуть бути використані для їх групового визначення. Ці методи малочутливі і неспецифічні. Надійним методом визначення загального вмісту органічних кислот є спосіб титрування у неводному середовищі. Широке застосування для визначення органічних кислот знайшли хроматографічні методи. Для визначення органічних сполук пробу відбирають батометром з оргскла і фільтрують крізь мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мк. Внаслідок високої біохімічної активності органічних кислот тривале зберігання проб не рекомендується. Зберігати проби можна при температурі 2-4 °C не більше доби. Проби не консервують.

Визначення суми органічних кислот потенціометричним титруванням. Метод ґрунтується на потенціометричному титруванні кислот попередньо підготовленої проби в потоці азоту. Підготовка проби полягає в тому, що її пропускають послідовно через систему колонок з катіонітом КУ-2 та аніонітами АН-22 та АВ-17. Перші два іоніти призначені для демінералізації проби води, а на останньому відбувається сорбція органічних кислот. Їх вилучають з колонки за допомогою вуглекислого амонію. Далі після випарювання розчину досуха його екстрагують ефіром і титрують потенціометрично розчином бутилату калію. Метод застосовують для визначення суми органічних кислот у поверхневих водах з концентрацією їх не нижчою 10 мкмоль еkv./л. Мінімальна концентрація, яку можна визначити цим

методом, становить 2 мкмоль екв. у пробі. Визначенню заважають мінеральні солі та органічні речовини кислотної природи. Їх виділяють за допомогою іонітів.

Пробу води об'ємом 500 мл пропускають через систему колонок з катіонітом КУ-2 у H^+ - формі та аніонітами АН-22 та АВ-17 в OH^- формі зі швидкістю 10-12 крапель за хв. Сорбовані на АВ-17 органічні кислоти вилучають елююванням 100 мл 2 моль/л розчину вуглекислого амонію. Елюент пропускають зі швидкістю 8-10 крапель за хв. і збирають елюат у конічну колбу на 100 мл, додають 3 мл 1 моль/л розчину гідроксиду натрію і невеликими порціями випарюють у фарфоровій чашці на киплячій водяній бані. Сухий залишок розчиняють у 0,5 мл неіонізованої води, нейтралізують кількома краплями 6 моль/л соляної кислоти по індикатору тимоловому синьому до переходу забарвлення від синього кольору до рожевого (рН 1,5-2) і додають до нього 0,5 мл деіонізованої води. Обережно змивають осад зі стінок і розчин переносять у центрифужну пробірку з притертою пробкою. Цю операцію повторюють і об'єм у пробірці доводять деіонізованою водою до 1,5 мл. Пробірку з розчином ставлять у стакан з киплячою водою і продувають повітря за допомогою гумової груші, з'єднаної з тонкою скляною трубкою, протягом 1-2 хв. Для видалення вуглекислого газу. Потім розчин охолоджують до кімнатної температури, додають 2 мл сірчаного ефіру і екстрагують органічні кислоти струшуванням пробірки протягом 1 хв.

Одержаний екстракт об'ємом 1,2-1,8 мл переносять у потенціометричну вимірювальну комірку, з'єднану з каломельним електродом, приливають 0,5 мл бутанолу, закривають пробкою із скляним електродом і мікробюреткою з робочим розчином бутилату натрію (1 г металічного натрію розчиняють у 400 мл бутилового спирту). Крізь розчин безперервно пропускають потік азоту і титрують органічні кислоти до появи стійкого темно-синього кольору індикатора тимолового синього. Робочий розчин бутилату натрію додають по 0,01-0,02 мл і після кожної порції записують значення потенціалу електроду (Е). За результатами титрування будують диференційну криву в координатах « $\Delta E/\Delta v$ », де v - об'єм титранту, мл. Визначають об'єм робочого розчину алкоголяту, який витрачено на титрування. Вміст органічних кислот у мкмоль екв. у пробі (C_x) визначають за градуовальник графіком.

Для побудови градуовального графіка у мірні колби місткістю 500 мл приливають 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 мл стандартного розчину з

концентрацією 6 мкмоль/мл органічних кислот. Це відповідає їх вмісту 0; 3; 6; 12; 18 мкмоль екв. у пробі. Одержані розчини аналізують відповідно з описаною вище методикою. Градуовальник графік будують у координатах «вміст органічних кислот-об'єм бутилату натрію, витрачений на титрування». Вихідний стандартний розчин суміші органічних кислот готують із 4-5 окремих органічних кислот (оцтової, масляної, пропіонової, капронової, валеріанової). Для цього в бюкс на 10 мл приливають 5 мл етанолу, зважують, додають 0,1 мл органічної кислоти і знову зважують. Цю операцію повторюють після додавання кожної кислоти. Загальний об'єм доводять до 10 мл етиловим спиртом. Вміст кожної кислоти в одержаному розчині у мкмоль екв. розраховують діленням загальної маси на молекулярну масу відповідної кислоти. Робочий стандартний розчин одержують розбавленням 1 мл вихідного розчину деіонізованою водою до 100 мл, 1 мл такого розчину містить 6 мкмоль екв. органічних кислот.

Концентрацію органічних кислот, мкмоль екв. /л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a \cdot v_1 / v_2 \cdot v,$$

де a - кількість органічних кислот, знайдена за градуовальним графіком, мкмоль екв.;

v_1 – об'єм ефіру, використаного для екстракції, мл;

v_2 – об'єм екстракту, відібраного для аналізу, мл;

v - об'єм проби води, мл.

Газо хроматографічне розділення та визначення органічних кислот. Метод застосовується для визначення якісного та кількісного складу низькомолекулярних кислот C_2 - C_7 у водах. Кислоти виділяють з 1 л проби води, в якій міститься не менше $2 \cdot 10^{-2}$ мг/л кожної кислоти. Для поглинання кислот використовують аніоніт АВ-17. Елюють кислоти розчином карбонату амонію, який випарюють досуха. Потім екстрагують кислоти діетиловим ефіром і аналізують одержаний розчин на хроматографі з іонізаційним детектором при температурі 145°C. Застосовують колонку завдовжки 1,5 м, яка заповнена сорбованим на вогнестійкій цеглі поліетиленгліколем з добавкою H_3PO_4 . Визначенню заважають органічні сполуки кислотного характеру та мінеральні солі. Їх видаляють за допомогою катіоніту та аніоніту, крізь які пропускають пробу.

Пробу води об'ємом 1 л послідовно пропускають крізь колонки КУ-2, АН-22 та АВ-17. Елюють кислоти з АВ-17 100 мл розчину карбонату амонію з концентрацією 2 моль/л. До одержаного розчину

приливають 2 мл 1 моль/л розчину їдкого натру, випарюють на водяній бані досуха, залишок розчиняють у 0,5 мл депонованої води, додають 2 краплі індикатора 0,1% розчину тимолового синього у етиловому спирті і нейтралізують 6 моль/л соляною кислотою до рожевого забарвлення. Розчин переносять у пробірку з притертою пробкою й екстрагують 2 мл діетилового ефіру протягом 3 хв. Екстракт об'ємом 1,6-1,7 мл переносять піпеткою в іншу пробірку з притертою пробкою, в якій міститься 0,2 мл 3% спиртового розчину луку, і струшують протягом 3 хв. Переносять пробірку з сумішшю в стакан з теплою водою і видаляють спочатку ефір, а потім нагрівають стакан до температури 70°C і за допомогою гумової груші продуванням повітря крізь розчин у пробірці видаляють спирт. До сухого залишку солей органічних кислот у пробірці приливають 0,3 мл діетилового ефіру і 0,1 мл 6 моль/л соляної кислоти. Пробірку струшують протягом 3 хв. і вводять 10 мкл ефірного екстракту у хроматограф. Ідентифікацію піків на хроматограмі проби природної води проводять за відносним часом утримування оцтової кислоти. Вміст кожної кислоти знаходять за градувальним графіком.

Кількісний аналіз проводять методом абсолютного калібрування, для чого готують стандартні розчини суміші летких жирних кислот C₂-C₇ з концентрацією від 20 для 100 мкг кожної кислоти в 100 мл. У мірні колби на 1 л приливають 0; 0,2; 0,4; 0,6; та 1,0 мл стандартного розчину органічних кислот, доводять депонованою водою до риски і обробляють, як описано вище. Записують хроматограми стандартних розчинів. Потім аліквоти по 10 мкл кожної проби вводять у хроматограф по три рази для знаходження середніх величин. Вимірюють висоти і розраховують площі піків, як добуток висоти піка на його ширину, що дорівнює 1/2 висоти. За цими даними будують градувальний графік у координатах «площа піка-кількість кислоти у пробі, мкг».

Концентрацію кислоти у пробі природної води (мг/л) обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a \cdot v_1 \cdot v_3 / v_2 \cdot v_4,$$

де а- кількість кислоти, знайдена за градувальним графіком, мкг;

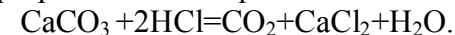
v₁ – об'єм ефіру з проби води, мл;

v₂ – об'єм екстракту, відібраного для аналізу, мл;

v₃- об'єм ефірного екстракту після знесолювання, мл;

v₄-об'єм екстракту, який ввели у хроматограф, мл.

Визначення карбонатів у ґрунтах та донних відкладах. Для цього використовують гравіметричний або титриметричний метод. Гравіметричний метод полягає у визначенні маси вуглекислого газу, який виділяється при розкладанні карбонатів соляною кислотою:



Діоксид вуглецю хемосорбують у попередньо зважених поглинальних трубках, які містять розчин їдкого калію. За збільшенням маси поглинальних трубок знаходять вміст вуглекислого газу карбонатів.

Більш зручним і придатним для масових аналізів є титриметричний метод, який полягає в обробці твердої проби надлишком розчину соляної кислоти з наступним титруванням її залишку розчином луку.

При вмісті вуглекислого газу карбонатів менше 15% проби обробляють 0,02 моль/л розчином хлоридної кислоти, при вмісті у межах 16-18% - 0,1 моль/л розчином кислоти, а при вмісті понад 18-20%- 0,2 моль/л хлоридною кислотою.

2-5 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту або сухих донних відкладів вносять у колбу на 750-1000 мл, додають 500 мл хлоридної кислоти і залишають протягом доби, періодично збовтуючи. Перевіряють кислотність розчину лакмусовим папірцем і, якщо розчин не є кислим, ще додають соляну кислоту і знову витримують. Із відфільтрованої витяжки відбирають 25 мл розчину, додають 2-3 краплини 0,02% розчину індикатора метилового червоного і титрують розчином натрій гідроксиду такої ж концентрації, як і соляна кислота, що була використана для розкладання карбонатів.

Вміст вуглекислого газу карбонатів визначають за формулою:

$$\text{CO}_2 = 100(v_1 C_1 - v_2 C_2) \cdot g \cdot \text{MK} / 1000g,$$

де v- об'єм розчину кислоти, взятий для розкладання проби, мл;

C₁- концентрація кислоти, моль /л;

v₁- об'єм аліквоти, взятої для титрування, мл;

v₂- об'єм розчину луку, витрачений на титрування аліквоти, мл;

C₂-концентрація розчину луку, моль/л;

g - маса наважки повітряно-сухої проби ґрунту, г;

М-молярна маса еквівалента вуглекислого газу M(1/2C)=22;

K -коефіцієнт перерахунку на суху пробу.

При аналізі донних відкладів K=1, величина g дорівнює масі наважки сухої проби.

Визначення гумінових кислот. Відбирають 1-5 л відстояної проби води і випарюють у широкому стакані до 100-200 мл. Потім нагрівають до 90-95°C і приливають сірчану кислоту у такій кількості, щоб концентрація її становила приблизно 0,05 моль/л. Розчин у стакані перемішують і залишають на одну добу, після чого коричневий осад гумінових кислот відфільтровують через паперовий фільтр. Осад гумінових кислот промивають кілька разів на фільтрі невеликими порціями дистильованої води, підкисленої сірчаною кислотою (5 краплин концентрованої сірчаної кислоти на 300 мл дистильованої води) і приєднують промивні води до фільтрату. Потім під фільтрувальну лійку з гуміновими кислотами підставляють мірну колбу ємкістю 250 мл і розчиняють осад на фільтрі 0,1 моль/л розчином гідроксиду калію. Промивають фільтр кілька разів невеликими порціями дистильованої води і потім розчин у колбі підкислюють розбавленою сірчаною кислотою. Забарвлення розчину при цьому змінюється. Доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки і перемішують. Відбирають аликвоту із мірної колби 50-250 мл (залежно від вмісту гумінових кислот) і випарюють у плоскодонній широкогорлій колбі ємкістю 100 мл на водяній бані досуха. До сухого залишку приливають із бюретки 10 мл розчину дихромату калію з молярною концентрацією еквівалента $C(1/6 K_2Cr_2O_7)=0,2$ моль/л у сірчаній кислоті (1:1), додають 0,1 г сульфату срібла, обережно перемішують, вставляють у колбу маленьку лійку для фільтрування і нагрівають до кипіння. Рівномірне кипіння підтримують протягом 5 хв. Розчин повинен зберігати жовтогарячо-жовтий колір, що свідчить про наявність надлишку дихромату. Потім колбу охолоджують, лійку і стінки колби обмивають дистильованою водою, переносять кількісно розчин у конічну колбу для титрування, розбавляють водою приблизно до 75-100 мл, додають 10-15 краплин індикатора N-фенілантранілової кислоти (0,1% розчину у 0,0048 моль/л розчині гідроксиду натрію) і відтитровують надлишок дихромату калію 0,1 моль/л розчином солі Мора.

Орієнтовне значення вмісту вуглецю гумінових кислот розраховують, помножуючи величину ХСК на коефіцієнт 0,375. За допомогою коефіцієнта 1,7 знаходять приблизний вміст безпосередньо гумінових кислот, а на 2,2 – приблизний вміст фульвокислот.

Визначення фульвокислот. До окремої аликвотної порції фульвокислот (200 мл) приливають такі об'єми 0,6 моль/л розчину сульфату алюмінію або алюмінієвого галууну: 1-1,5 мл при кольоровості

розчину фульвокислот меншою за 100°; 1,5-2,0 мл при кольоровості 100-200°. Потім додають 1% розчин натрій гідроксиду до встановлення рН 5,0-5,2 по рН-метру або по зовнішньому індикатору метиловому червоному. За цих умов утворюється осад гідроксиду алюмінію, з яким співосаджуються колоїдно-дисперсні фульвокислоти. Через 2-3 год. після того як осад осяде на дно посуду, його відфільтровують через паперовий фільтр і збирають фільтрат у мірну колбу місткістю 250 мл. Фільтрат доводять до риски дистильованою водою, перемішують, відбирають 200 мл і визначають ХСК.

Дослід 1. Визначення ступеню розкладу торфу. Ступінь розкладу торфу показує кількість гуміфікованих речовин у ньому (%). Ступінь розкладу визначають під мікроскопом за зовнішніми ознаками торфу і за таблицею визначають ступінь розкладу:

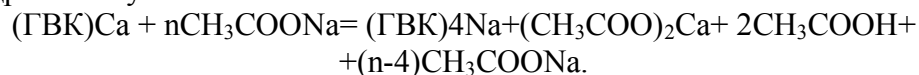
Стан рослинних решток	Пластичність торфу при стисненні у руці	Ознаки віджатої рідини	Ступінь розкладу, %
Добре збереглися, видно не озброєним оком	Не продавлюється між пальцями і не забруднює руки	Віджимається легко, безбарвна або ледве забарвлена, інколи каламутна	До 20
Рештки можна помітити при уважному розгляданні	Майже не продавлюється між пальцями	Світло коричнева, каламутна	20-30
Рештки відрізнити важко, торф чорного кольору	Частина продавлюється між пальцями, забруднює руку	Темно сіра або темно коричнева, віджимається з деяким зусиллям по краплинам	35-50
Непомітні, можуть зустрічатися шматочки кори	Майже вся маса продавлюється між пальцями, дуже забруднює руку	Не віджимається	Більше 50

Визначення обмінної кислотності торфу. Для ефективного використання торфу у сільському господарстві необхідно знати його реакцію. Верховий погано розкладений торф має кислу реакцію і його доцільно використовувати як підстилку сільськогосподарським

тваринам. Низинний добре розкладений торф з реакцією близькою до нейтральної використовують для виготовлення компостів.

З ретельно перемішаної лабораторної проби відбирають 4 г повітряно сухого торфу і переносять у конічну колбу на 500 мл. Доводять об'єм колби до 100 мл 1,0 Н розчином калій хлориду, додають кілька крапель толуолу і збовтують 30 хв. Потім розчин відфільтровують у конічну колбу на 250 мл. Фільтрат переносять у лабораторний стаканчик і на рН-метрі визначають рН сольової витяжки. Результат записують у робочий зошит і роблять висновок про доцільність застосування торфу.

Дослід 2. Визначення гідролітичної кислотності торфу. При взаємодії з торфом розчину ацетату натрію, іони натрію витісняють з вбирного комплексу іони водню, які обумовлюють обмінну і гідролітичну кислотність:



Одночасно визначається актуальна і обмінна кислотність.

Наважку 1,5 г перетертого і просіяного на сито з отворами 1мм повітряно сухого торфу переносять у конічну колбу об'ємом 1 л. Наливають у колбу 450 мл розчину 1,0 Н оцтовокислого натрію, що є гідролітично лужною сіллю з рН 8,2, і збовтують 1 годину. Розчин відфільтровують у конічну колбу на 500 мл, відкидаючи перші каламутні порції фільтрату. Відбирають 50 мл, додають декілька крапель фенолфталеїну і титрують 0,1Н розчином лугу до блідо рожевого кольору. Паралельно титрують 50 мл розчину оцтовокислого натрію.

Гідролітичну кислотність торфу визначають за формулою:

$$H_T = 600(a-v)T/10,$$

де а- об'єм лугу, витраченого на титрування фільтрату, мл;

в- об'єм лугу, втрачений на титрування 50 мл розчину оцтовокислого натрію, мл;

600- коефіцієнт для перерахунку на 100 г торфу.

Дослід 3. Визначення зольності торфу. Наважку повітряно сухого торфу переносять у прожарений і зважений фарфоровий тигель. Переносять тигель у муфельну піч і спалюють при 800°C протягом 2-3 год. Тигель переносять у ексікатор для охолодження і зважують. Операції спалювання і зважування повторюють до тих пір, доки різниця між двома зважуваннями не буде рівною 0,001 мг. Вміст золи визначають за формулою:

$$X = 100M/H,$$

де Х- вміст золи у торфі, %;

Н- наважка торфу до спалювання, г;

М-наважка вмісту тигля після спалювання, г.

Дослід 4. Визначення групи вугілля. На металевій пластинці подрібнити молотком невеликий шматочок вугілля (порошок вугілля можна натерти терпугом). Отриману масу перенести у пробірку, додати 10% розчину їдкого калію, закрити великим пальцем, добре збовтати і дати відстоятися. Поява бурого забарвлення вкаже на наявність бурого вугілля. Розбавлена нітратна кислота забарвлює порошок бурого вугілля в яскраво червоний або жовтогарячий колір. У міцній азотній кислоті порошок бурого вугілля розчиняється. Порошок кам'яного вугілля не забарвлює розчини калій гідроксиду і нітратної кислоти навіть при нагріванні; міцна нітратна кислота діє на нього повільно і слабо.

Дослід 5. Пошук виходу природного газу. Літрову пляшку потрібно наповнити водою, закрити пальцем і опустити у воду водойми, болота чи калюжі горлом вниз, притримуючи за дещо іншою рукою. Під водою палець забирають (тиск повітря на поверхні води утримуватиме воду у пляшці). З допомогою лійки, яка закріплена на кінці гумової трубки, ловлять потік бульбашок газу і вводять під водою в горло пляшки протилежний кінець трубки. Газ, в залежності від сили напору, повільно чи швидко почне витісняти воду з пляшки. Пляшку потрібно наповнити газом частково, залишивши 10 см (разом з горлом) для «водяної пробки». Під водою пляшку щільно закривають гумовою або корковою пробкою (без отвору від штопору). Пробку і горло ретельно витирають насухо і заливають сургучем або воском. Пляшки зберігають і транспортують в перевернутому стані для попередження витіску газу. Горючий газ горить безбарвним полум'ям, в наявності якого можна пересвідчитися, опускаючи у пляшку тліючу паличку. Роблять це так: пляшку перевертають горлом вниз, акуратно відкривають пробку і, коли вода стече, поступово через горло вводять тліючу паличку.

Дослід 6. Візуальне виявлення покладів нафти. Нафта зустрічається тільки серед осадових порід (пісків, піщаників, нідзрюватих вапняків і доломітів). Із зовнішніх ознак наявності нафти необхідно звертати увагу на наступні:

- просочування рідкої нафти в глибоких балках, біля підніжжя схилів, по берегам річок. Якщо нафта просочується разом з водою, то на

її поверхні помітні райдужна плівка. Подібні плівки можуть утворювати залізисті утворення, але відрізнити їх легко: варто легенько вдарити паличкою, як залізиста плівка розіб'ється на нерівні шматки, а нафтова почне розходитися язиками, які не втрачають зв'язку між собою;

- відкладення асфальтових мас смолисто-чорного кольору і щільних темно бурих покладів, які називаються кирами (продукт зміни нафти під дією вивітрювання і інших процесів);

- утворення гірського воску (озокериту);

- вихід просякнутих нафтою порід. При значному вмісті нафти шматочки породи пахнуть гасом і на папері залишають маслянисті плями темного кольору. При слабких ознаках нафти шматочок породи подрібнюють, насипають у пробірку на 2 см, наливають бензин шаром 4 см, прикривають пробірку великим пальцем і збовтують декілька разів. В залежності від насичення породи нафтою бензин забарвлюється в жовто-бурі тони різної сили кольору. Інколи колір з'являється тільки після доби.

Можна покласти шматок породи у ємкість з водою і спостерігати за появою райдужної плівки, яка при сонячному освітленні добре проявляється.

2.2. Визначення істинно розчинних та колоїдних форм силікатів

Силіцій міститься у природних водах частково у вигляді істинно розчинених форм, а частково у колоїдному стані. Це гідратований оксид і алюмосилікати. Співвідношення між іонізованими та неіонізованими формами ортосилікатів залежить від рН води.

Каламутність води зумовлена наявністю в ній дрібнодисперсних і колоїдних речовин неорганічного та органічного походження. Причиною каламутності поверхневих вод є мули, силіцієва кислота, гідроксиди заліза та алюмінію, органічні колоїди і різноманітні мікроорганізми та планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена наявністю в них нерозчинних мінеральних речовин.

Визначення каламутності потрібне для оцінки якості питних та поверхневих вод. Каламутність вимірюють методами турбідиметрії або нефелометрії, порівнюючи світлопропускання або світлорозсіювання проби із стандартними розчинами. Каламутність води потрібно вивчати в день відбору проби і не пізніше доби після її відбору. Зберігають воду у темряві і для послаблення біохімічних процесів у воду додають 2 мл хлороформу на 1 л води.

Результати вимірювання визначають у міліграмах SiO_2 на 1 л із зазначенням способу визначення.

Турбідиметричне визначення. Каламутність води визначають візуально або фотометричним методом. Впливу, що заважає аналізу, позбуваються, будуючи стандартну шкалу суспензії SiO_2 на фоні прозорої природної води, яку заздалегідь центрифугують. Якщо каламутності проби цим методом не можна позбутися, то використовують інший прозорий розчин, який забарвлений у той же колір, що й проба природної води.

У кювету відповідної товщини поглинального шару переносять добре збовтану пробу води і вимірюють оптичну густину на фотоелектроколориметрі з червоним світлофільтром. Якщо вода має кольоровість, то необхідно врахувати оптичну густину при умовах вимірювання центрифугованої проби води. Каламутність проби води, що аналізується, оцінюють градувальним графіком і виражають у $\text{мг SiO}_2/\text{л}$.

Для побудови градувального графіка в кювету з тією ж товщиною поглинального шару послідовно наливають стандартні розчини суспензії, які містять діоксид силіцію з концентрацією 1, 2, 4 мг/л і вимірюють їх оптичну густину. Графік будують у координатах «оптична густина – концентрація SiO_2 мг/л ».

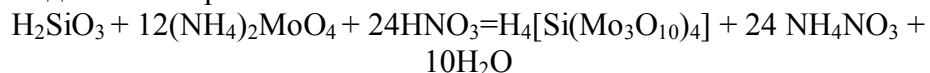
Для приготування стандартної суспензії діоксиду силіцію використовують трепел, у складі якого немає заліза, його прожарюють, промивають дистильованою водою, висушують і знову прожарюють. Склад такого трепелу приймають за 100 % SiO_2 . Його розтирають в агатовій ступці, зважують 1,25 г, переносять у мірний циліндр і приливають 250 мл дистильованої води. Суміш добре збовтують і залишають на 24 години, після чого відбирають зверху 230 мл суспензії. Для встановлення концентрації суспензії піпеткою вимірюють 25 мл і переносять у чашку, маса якої відома, випарюють досуха, висушують при 105 ° С і зважують. За різницею відповідних мас розраховують кількість SiO_2 мг/л .

Нефелометричне визначення. Таке визначення каламутності базується на вимірюванні інтенсивності ефекту Тіндала у пробі природної води. Каламутність визначають за градувальним графіком, побудованим з використанням суспензії SiO_2 .

Для визначення розчиненої ортосиліцієвої кислоти і розчинених силікатів застосовують фотометричний метод з молібдатом амонію після гідролізу в лужному середовищі або гравіметричний метод з

переведенням силіцієвої кислоти у нерозчинну форму. Фотометричний метод використовують при аналізі прозорих і слабо каламутних проб, а гравіметрію тоді, коли необхідно визначити загальний вміст розчинених і нерозчинених форм силікатів. Проби не консервують і відбирають у поліетиленові ємкості або у посуд з хімічно стійкого скла.

Фотометричне визначення мономерних форм силіцію у вигляді жовтої силіцій молібденової гетерополікислоти. При взаємодії реакційно здатних мономерних форм силіцієвої кислоти з молібдатом амонію у кислому середовищі утворюється жовта силіцій молібденова гетерополікислота:



Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації мономерних форм силіцію, яку знаходять за градувальним графіком, побудованим з використанням стандартного розчину силікату. Мінімальна концентрація сполук силіцію, яку можна визначити, дорівнює 1 мг SiO_2 /л.

Визначенню заважають відновники іони феруму (+2 і +3), фосфати, флориди при концентрації понад 20 мг/л. Впливу відновників можна позбутися введенням персульфату амонію, а фосфатів – винної кислоти. Для зв'язування фторидів використовують борну кислоту.

25 мл (або менший об'єм, доведений до 25 мл дистильованою водою) профільтрованої проби вміщують у колбу на 100 мл, додають 1 мл соляної кислоти (1:1), 2,5 мл 50% водного розчину молібдату амонію і через 10 хв. 2,5 мл 10% водного розчину винної кислоти. Суміш перемішують і через 10-15 хв. вимірюють оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі з фіолетовим світлофільтром у кюветі з товщиною шару 1 см проти дистильованої води. При малих концентраціях силіцієвої кислоти (менше 5 мг SiO_2 /л) доцільно використовувати кювети з товщиною шару 5 см; у цьому випадку для побудови градувального графіка використовують такі ж кювети.

Паралельно вимірюють оптичну густину досліджуваної води, до якої замість розчинів реактивів додають такий же об'єм дистильованої води, і одержану величину віднімають від оптичної густини проби.

Для побудови градувального графіка в мірні колби на 25 мл відбирають піпеткою 0; 1,25; 2,5 5,0; 10,0; 20,0 мл стандартного розчину силікату натрію з концентрацією 0,05 мг SiO_2 /мл і доводять до мітки дистильованою водою. Концентрації цих розчинів відповідно дорівнюють 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 мг SiO_2 /л. Далі роблять, як

зазначено вище. Оптичну густину розчинів вимірюють відносно дистильованої води.

Концентрацію силікатів обчислюють за формулою:

$$C_x = C_0 n,$$

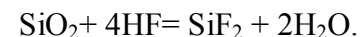
де C_0 – концентрація, знайдена за градувальник графіком, мг/л;

n – ступінь розбавлення проби води перед аналізом (якщо вода не розбавлялась, $n = 1$; якщо взято 5 мл води і розбавлено до 25 мл, $n = 5$).

Фотометричне визначення всіх форм розчинених силікатів. Всі форми силікатів у розчині, в тому числі і не реакційноздатні полімерні та колоїдні форми, спочатку переводять лужним гідролізом в ортоформу, в якій їх визначають. Визначенню заважають ті ж самі сполуки, що і при аналізові розчинених ортосилікатів.

50 мл проби, яку попередньо відфільтровують крізь щільний беззольний фільтр (синя стрічка), переносять у платинову чашку і додають 0,2 г соди або 1 мл 20% розчину гідроксиду натрію. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 90 хв., якщо додавати соду, і 20 хв. – при додаванні луку. Після охолодження розчин нейтралізують 20% сірчаною кислотою до рН 4-5 по індикатору гамма-динітрофенолу (0,2% розчин). Далі переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять дистильованою водою до мітки і роблять визначення розчинених мономерних форм силіцію.

Гравіметричне визначення загального вмісту всіх форм силікатів. При випарюванні проби води досуха в присутності соляної кислоти утворюється практично нерозчинна силіцієва кислота. Її відфільтровують, висушують, прожарюють і зважують у вигляді осаду діоксиду кремнію. Одержаний осад обробляють розчином плавикової кислоти, випарюють досуха і прожарюють у муфелі. При цьому силіцій видаляється:



За різницею маси осаду до обробки плавиковою кислотою і після обробки розраховують вміст силіцію.

Гравіметричним методом у воді можна визначити не менше як 5 мг силіцію. Метод застосовують як для визначення розчинних силікатів у попередньо профільтрованій воді, так і для визначення загального вмісту розчинених і нерозчинених силікатів у не фільтрованій пробі води. Визначенню заважають великі концентрації органічних сполук, які розкладають мінералізацією проби води. Для цього воду переносять у платинову чашку, додають 1 мл концентрованої сірчаної кислоти, 3 мл концентрованої азотної кислоти, випарюють досуха і прожарюють.

Далі приливають 50 мл дистильованої води, 5 мл концентрованої соляної кислоти і продовжують визначення, як сказано вище. Визначенню силіцію заважають флориди.

Для визначення загального вмісту розчинених силікатів відбирають 200-1000 мл проби води, профільтрованої через фільтр «синя стрічка», у платинову чашку додають 5 мл концентрованої сірчаної кислоти і випарюють досуха. Мінералізацію повторюють двічі. Залишок просушують протягом 1 год. при температурі 110° С. Після охолодження приливають 5 мл концентрованої соляної кислоти, нагрівають і додають приблизно 50 мл дистильованої води. Гарячу суміш відфільтровують через щільний беззолний фільтр «синя стрічка». Осад промивають дистильованою водою до відсутності хлоридів у промивних водах. Фільтр із залишком силіцієвої кислоти переносять у платиновий тигель, висушують, прожарюють при 600° С до постійної маси і зважують. Залишок після прожарювання змочують кількома краплями концентрованої сірчаної кислоти і приливають 10 мл концентрованої плавикової кислоти. Суміш випарюють досуха, прожарюють при 600° С до постійної маси і зважують. Окремо визначають вміст домішок у 10 мл плавикової кислоти і результат віднімають від маси тигля після другого зважування.

Загальний вміст розчинених і нерозчинених силікатів визначають відбиранням відповідного об'єму добре перемішаної проби води, випарюванням її у платиновій чашці з 20 мл 20% розчину натрій гідроксиду досуха і прожарюванням висушеного залишку. Після цього розчиняють у невеликій кількості дистильованої води при нагріванні, нейтралізують концентрованою соляною кислотою і приливають ще надлишок 5 мл. Далі визначення продовжують як викладено вище.

Концентрацію силікатів розраховують за формулою:

$$C=(m_1-m_2)1000 / V,$$

де m_1 - мас тигля з діоксидом силіцію, мг;

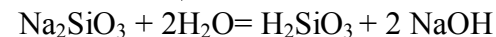
m_2 - маса тигля після обробки плавиковою кислотою, мг;

V - об'єм проби води, мл.

Основну частину ґрунтів та донних відкладів складають практично нерозчинні у воді силікати. У зв'язку з цим, для переведення твердих проб у розчин їх сплавляють з різними плавнями, зокрема з сумішшю карбонатів калію та натрію і одержаний сплав розкладають соляною кислотою. При цьому силіцій виділяється в осад у вигляді гідратованої силіцієвої кислоти, а в розчині залишаються в іонній формі такі основні компоненти мінеральної частини ґрунтів та донних

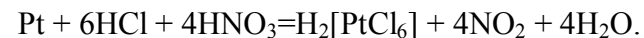
відкладів, як залізо, алюміній, манган, титан, кальцій, магній, натрій та калій, а також сірка і фосфор у вигляді сульфат-іонів та молекул і аніонів ортофосфорної кислоти. Ці компоненти, крім натрію та калію, визначають у розчині після виділення силіцієвої кислоти. Натрій та калій визначають в окремій наважці ґрунтів та донних відкладів після її розкладання сумішшю фтористоводневої та сірчаної кислот.

Розкладання ґрунтів та донних відкладів. У попередньо зважений тигель відбирають 0,5-1 г лабораторної проби сухого ґрунту або донних відкладів, додають 3-4 г плавня (безводна сода або суміш карбонатів калію і натрію у співвідношенні 1:1) і ретельно перемішують. Насипають зверху приблизно 1 г плавня так, щоб він рівномірно покрив всю поверхню суміші і прожарюють у муфельній печі при 800-1000 °С до утворення рідкого прозорого сплаву. Після охолодження вміст тигля обробляють невеликими порціями гарячої води для вилучення сплаву з тигля, збираючи розчин у фарфорову чашку. При цьому солі силіцієвої кислоти гідролізують з утворенням осаду – гелю силіцієвої кислоти:

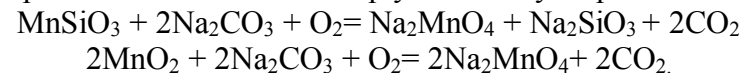


Для повного вимивання сплаву тигель декілька разів промивають невеликими порціями розчину соляної кислоти (1:1), збираючи їх у ту ж саму фарфорову чашку. При цьому карбонати розкладаються з інтенсивним виділенням CO_2 . Через те перші порції соляної кислоти зливають у чашку, закриту склом, щоб запобігти розбризкуванню розчину.

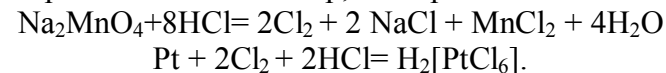
Інколи для прискорення розкладу проби ґрунту або донних відкладів у плавень додають 0,2-0,3 г азотнокислого калію або натрію. В цьому випадку промивати тигель треба розбавленою азотною кислотою (1:1), щоб запобігти утворенню суміші кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, яка розчиняє платиновий тигель:



При великому вмісті в ґрунтах та донних відкладах мангану сплав забарвлюється в зелений колір унаслідок утворення манганатів:



Треба мати на увазі, що при взаємодії манганат-іонів із соляною кислотою утворюється вільний хлор, який розчиняє платиновий тигель:



Через те в такому випадку залишок плавня у платиновому тиглі також розчиняють в азотній, а не соляній кислоті.

Після переведення плавня у солянокислий розчин силіцій виділяють у вигляді нерозчинної сполуки $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ і визначають гравіметричним методом. Вміст силіцію у вигляді SiO_2 обчислюють за формулою:

$$\text{SiO}_2 = 100 \text{ a/g,}$$

де а- маса SiO_2 , виділеного з солянокислого розчину, г;

g - маса наважки сухої проби, г.

Фільтрат після виділення силіцієвої кислоти доводять дистильованою водою в мірній колбі до 250 мл і використовують для подальшого аналізу.

З фільтрату від силіцієвої кислоти відбирають в стакан 50-100 мл, нагрівають майже до кипіння і додають при інтенсивному перемішуванні 25% розчин аміаку до рН 5-6 за індикатором метиловим червоним, який при цьому змінює своє забарвлення від червоного до жовтого. Якщо бурий осад гідроксиду заліза, який при цьому виділяється, заважає стежити за забарвленням розчину, то після кожної порції добавленого розчину аміаку дають осісти осадові на дно стакана. Після зміни забарвлення індикатора додають 2-3 краплини 10% розчину аміаку.

Осад, який містить гідроксиди заліза, алюмінію, титану та фосфати заліза і алюмінію, відфільтровують і промивають 1% розчином амоній нітрату, до якого додають 1-2 краплини розчину індикатора метилового червоного. Якщо розчин при цьому забарвлюється в червоний колір, додають ще декілька краплин розчину аміаку до жовтого забарвлення розчину. Осад промивають теплою дистильованою водою до повного виділення хлорид-іонів (контроль з розчином аргентум нітрату).

Промитий і висушений осад переносять у тигель і прожарюють при температурі 900-1000° С до сталої маси. Оскільки до складу осаду, окрім ферум (III) оксиду і алюміній оксиду входять також діоксиди титану та фосфати, його брутто-формулу виражають сумою:



Вміст полуторних оксидів обчислюють за формулою:

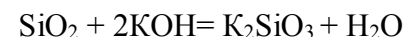
$$(\text{R}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) = 100 \text{ a/g,}$$

де а- маса прожареного осаду полуторних оксидів, г;

g - маса наважки сухої проби, г.

Прожарений осад полуторних оксидів завжди забруднений невеликою кількістю (0,5-5 мг) діоксиду силіцію, для кількісного визначення якого додають 10-30 мл сірчаної кислоти (1:2) і нагрівають до розчинення основної маси осаду. Нерозчинним залишається тільки осад силіцієвої кислоти. Його відфільтровують, промивають гарячою водою до повного вилучення іонів заліза (контроль з тіоціанатом), фільтр переносять в тигель і прожарюють. Знайдену масу SiO_2 віднімають від маси полуторних оксидів і додають до основної маси діоксиду силіцію.

Визначення рухомих форм силіцієвої кислоти базується на утворенні розчинного метасилікату при взаємодії ґрунту або донних відкладів з розчином КОН:

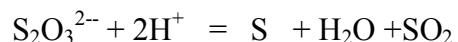


Нагромадження у витяжці силіцію в кількостях, які перевищують вміст, що відповідає формулі каоліну $2\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$, свідчить про наявність у пробі рухомих форм силіцієвої кислоти.

5 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту або сухих донних відкладів вносять в стакан на 200-250 мл, додають 100 мл 5% розчину КОН, закривають покривним склом і нагрівають на киплячій водяній бані 30 хв., перемішуючи суміш кожні 10 хв. Розбавляють розчин дистильованою водою і фільтрують через щільний фільтр так, щоб вся проба перейшла на фільтр. Якщо фільтрат каламутний, його перефільтровують до прозорого розчину. Пробу на фільтрі промивають 0,5% розчином КОН тричі порціями по 15-20 мл, збираючи фільтрат у фарфорову чашку, додають 20 мл концентрованої соляної кислоти і випарюють на водяній бані досуха. Додають 10 мл концентрованої азотної кислоти і знову випарюють досуха. Сухий залишок обробляють 2-3 рази 30% розчином пероксиду водню для руйнування органічних сполук. Залишок в чашці змочують 2-3 рази концентрованою соляною кислотою, висушуючи кожний раз на водяній бані. Потім виділяють SiO_2 солянокислим методом.

Вміст рухомих форм силіцієвої кислоти та полуторних оксидів по Гедройцу розраховують так. Переводять процентний вміст оксиду силіцію в еквівалентну кількість, яка адекватна формулі коаліну. До цього % SiO_2 ділять на 120, що відповідає подвоєній молекулярній масі SiO_2

Декілька крапель соляної кислоти додати в розбавлений розчин тіосульфату натрію. Спостерігати за утворенням дрібних кластерів або агрегатів вільної сірки за реакцією:



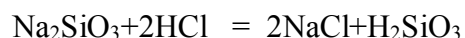
Колоїдні частинки сірки можуть надавати розчину синє, жовте, навіть червоне забарвлення в залежності від розміру колоїдних часточок.

У воду, температура якої 50⁰С внести кілька крапель розчинної солі трьохвалентного золота. Спостерігати утворення колоїдних частинок золота за реакцією:



Колоїдний розчин золота має темно-пурпурне забарвлення (відомий під назвою “касієвий пурпур”). Дуже стійкий, може існувати сотні років, не утворюючи осаду.

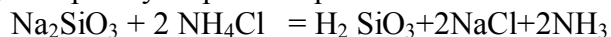
Дослід 1. Налити в пробірку 4-6 крапель розчину силікату натрію і додати по краплям розбавлений розчин соляної кислоти (2н), помішуючи розчин скляною паличкою. Спостерігати за утворенням гелю силіцієвої кислоти:



Дослід 2. Налити в пробірку 4-5 крапель концентрованої соляної кислоти і 1-2 краплі розчину силікату Na. Нагріти пробірку з розчином над полум'ям спиртівки.

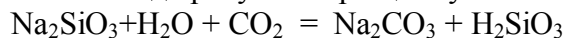
Дослід 3. В пробірку з розчином Na₂SiO₃ додати 1-2 краплі фенолфталеїну. Записати рівняння гідролізу Na₂SiO₃ в молекулярній і іонно-молекулярному вигляді, враховуючи утворення дисилікату Na₂Si₂O₅.

Дослід 4. До розчину силікату Na додати по краплям розчин NH₄Cl до обезбарвлення фенолфталеїну, а потім ще декілька крапель. Чому введення в розчин NH₄Cl сприяє утворенню кремнієвої кислоти?



Дослід 5. Налийте в пробірку 15-20 крапель розчину Na₂SiO₃ і пропустіть в нього, до насичення, CO₂ з апарату Кіппа. Що спостерігаєте?

Чи можна пояснити зсув рівноваги в напрямку утворення кремнієвої кислоти тільки виходячи з різниці в силі кислот-вугільної і кремнієвої, на основі співставлення їх константи дисоціації? Які властивості кремнієвої кислоти слід врахувати при цьому?



Лабораторна робота № 3

3.1. Будівельні матеріали. Силікатні вироби.

Усі будівельні матеріали поділяються на природні і штучні. При цьому природні матеріали можуть бути як у вигляді матеріалів (цемент), так і у вигляді конкретних виробів (бетонна балка, цегла, черепиця, шифер, металоконструкція). До природних будівельних матеріалів належать деревина, каміння, глина, пісок тощо. За походженням природні будівельні матеріали поділяють на рослинні та мінеральні. До рослинних будівельних матеріалів належить деревина, солома, очерет тощо. У будівництві, в основному, використовують деревину голкових порід: сосну, ялину, модрина, ялицю тощо. Із листяних порід використовують дуб, бук, ясен та інші менш цінні породи дерев. З деревини виготовляють колоди, бруси, дошки тощо. За вмістом вологи деревину поділяють на мокру вологістю 30-40%, щойно зрубану (25-30%), повітряно-суху (15-25%) та кімнатно-суху із вмістом вологи 8-15%. Позитивні якості деревинних матеріалів: мала об'ємна вага, добра транспортабельність різними видами транспорту, низька теплопровідність, легкість механічної обробки. Негативні якості: не рівномірність, схильність до загнивання, усихання, розтріскування, згорання та руйнування жуками-короїдами. За стандартом лісові матеріали поділяють на кругляк і пиляний матеріал – бруски та дошки. Дошки поділяються на обрізані, необрізані і горбилі.

Мінеральні будівельні матеріали - це природні неорганічні матеріали, які називають також нерудною сировиною, тому що їх, як і рудну сировину, добувають із надр землі, але відкритим способом, тобто в кар'єрах. Це бутовий камінь, щебінь, гравій, галька, пісок, глина, піщаник, вапняк, туф, мармур, пемза тощо. Сюди також відносять кварцит – порожню породу з рудних кар'єрів і шахт. Природні неорганічні матеріали, при необхідності, проходять подрібнення, грохочення та сортування.

Штучні будівельні матеріали виготовляють з природних. Залежно від умов виготовлення штучні будівельні матеріали поділяють на невипалювальні та випалювальні. Невипалювальні будівельні матеріали виготовляють з природних і штучних речовин. До них належать дошки, бруси, саман, будівельні розчини, бетон, залізобетон тощо. Саман (тюрк. - солома) - це стіновий будівельний матеріал, його виготовляють із суміші глини, соломи, піску та інших речовин. Саман може бути монолітним або у вигляді цеглин, з яких, після висихання на повітрі, кладуть стіни будинків. Будівельні розчини виготовляють з глини,

піску, вапна, цементу, води тощо у відповідному співвідношенні їх використовують для зв'язування цегли, каменів, для тинькування та білення стін тощо. Бетон виготовляють із суміші зв'язувальної речовини (цементу), води і різних наповнювачів (піску, гравію або щебеню). Бетони використовують для виготовлення монолітних будівель і споруд. Залізобетон - це поєднання сталевих арматур і бетону. Для підвищення міцності бетону його армують сталевими стрижнями, сіткою або каркасом. Залізобетони використовують для виготовлення монолітних або збірних будівель і споруд.

Випалювальні будівельні матеріали виготовляють з глини, крейди, вапняку, піску та інших речовин. Необхідних властивостей виготовлені матеріали набувають у процесі випалювання за високої температури. До випалювальних будівельних матеріалів належать керамічні вироби, вапно, цемент, керамзит тощо. При їх виготовленні використовують термічні процеси, які потребують великої кількості палива та енергії.

До керамічних виробів належать такі штучні матеріали як цегла, керамічні блоки, черепиця, керамічні каналізаційні труби, унітази, раковини та ін. Переваги керамічних виробів: висока міцність, морозостійкість, водостійкість, вогнестійкість. І як результат – довговічність. Недолік – неможливість виготовлення деталей великих розмірів. Наприклад, розміри звичайної червоної цеглини 250×120×65, полуторної 250×120×88 мм. Маса – 2,75-3 кг.

На підприємствах промисловості будівельних матеріалів виробляють кілька видів цегли: червону будівельну, вогнетривку, кислото- та лугостійку тощо. Ці види цегли мають різне призначення. За міцністю цегла поділяється на такі марки: 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300. Вогнетривкою цеглою футерують печі, ковші та інші металургійні агрегати. Луго- та кислотостійкі цегли використовують для футерування апаратів та агрегатів хімічної промисловості.

Виробляють плитки з поливою і без поливи. Плитками облицовують зовнішні та внутрішні стіни будівель, викладають підлогу. Черепицею покривають будівлі. Тонка кераміка представлена порцеляновими та фаянсовими виробами.

Виготовлення керамічних виробів - тривалий процес. Він складається з таких стадій:

1. Підготовка сировини та глиняної маси до формування (сировину подрібнюють і змішують).

2. Формування виробів. При виготовленні керамічних виробів використовують пластичний, напівсухий та сухий способи формування. У ході пластичного формування виробів подрібнені компоненти сировини змішують, зволожують і розмішують до консистенції тіста. Для напівсухого формування компоненти сировини підсушують до вологості, що становить 8 - 16 %, а для сухого - до повного зневоднення. У сучасних способах формування вміст вологи у глиняній масі становить 4- 40 %. Вироби формують на формувальних пресах (механічних або гідравлічних). Тонку та спеціальну кераміку формують литтям (глиняну масу заливають у спеціальні форми).

3. Сформовані вироби висушують у камерних, черевих і тунельних сушарнях періодичної та безперервної дії.

4. Випалювання - найважливіша складова технології виготовлення керамічних виробів. Під час випалювання відбуваються складні фізико-хімічні процеси, внаслідок яких глиняна маса перетворюється на монолітний твердий черепок. Випалювання проводять за різних температур. Вибір температури випалювання залежить від виду керамічних виробів. Так, будівельну цеглу випалюють за температури 1050-1100°C, вогнетривку - за температури > 1350°C. Керамічні вироби випалюють у печах періодичної або безперервної дії. Найчастіше використовують тунельні та кільцеві печі безперервної дії. Довжина тунельної печі 100 м, усередині її прокладено вузькоколійку, по якій рухаються вагонетки з виробами. Внутрішню частину печі поділено на три зони: нагрівання, випалювання й охолодження. Сировинні (вагонетки з виробами) і теплові потоки (димові гази, які утворились під час згорання палива) рухаються назустріч один одному. Під час зустрічі димові гази віддають теплоту виробам і по спеціальних каналах виходять із печі.

5. Випалені вироби охолоджують спочатку в печі (в охолодній зоні), а потім на повітрі. На деякі вироби наносять рисунок або поливу.

В'язучі матеріали за походженням бувають мінеральними і органічними. Мінеральні – це порошкові неорганічні речовини, які у суміші з водою утворюють в'язкопластичне тісто, що з часом твердіє, втрачаючи пластичність. Сюди належить вапно, рідинне скло, глина, силікатний клей, замазки - що твердіють на повітрі і ті, що твердіють на повітрі і в воді - це цемент, який виготовляють на основі портланд-цементного клінкера або глиноземного клінкера. Органічні в'язучі матеріали – це бітуми та бітумні матеріали (бітуми з різними наповнювачами, частіш за все – пісок). Бітум – це побічний продукт при

перегонці вугілля і нафти. До органічних в'язучих матеріалів відносять також смоляні та дьогтьові матеріали і мастики.

Цемент належить до гідралічних зв'язувальних речовин. Промисловість будівельних матеріалів виробляє різні види цементу, найбільше портландцементу (назва походить від міста Портленд, що знаходиться у Великобританії). Крім портландцементу виробляють шлаковий цемент, глиноземний цемент тощо. Портландцементом називають порошок помеленого цементного клінкеру, який отримують випалюванням до спеченого стану суміші вапняку (75-78%) і глини (22-25%) або їх природної суміші - мегрелів. Технологія виготовлення портландцементу складається з трьох основних стадій:

Підготовка вапняку, глини, а потім їх суміші.

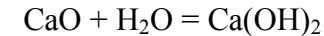
Випалювання суміші для отримання цементного клінкеру.

Подрібнення цементного клінкеру на порошок і додавання добавок.

Підготовку сировини до випалювання проводять двома способами: сухим і мокрим. Відповідно способи виробництва портландцементу поділяють на сухий і мокрий. У ході сухого способу сировину (вапняк та глину) вологістю до 10% після попереднього подрібнення на вальцях решетують на решетах і розмелюють у кульових млинах. Отримані порошки ретельно перемішують у змішувачі і після відстоювання у відстійниках для вирівнювання хімічного складу подають у піч для випалювання. У ході мокрого способу подрібнену глину (3-5 мм) перемішують із водою в залізобетонних резервуарах для отримання суспензії. Глиняну суспензію та подрібнений вапняк (3-5 мм) подають у трубний млин, де за допомогою сталевих куль суміш розмелюють і перемішують. Трубові млини безперервної дії. Розмелена суміш надходить до відстійника для відстоювання (вирівнювання хімічного складу суміші). Після відстоювання суміш подають до печі для випалювання. Випалюють вапняково-глиняні суміші в обертових печах безперервної дії.

Довжина печей - 95, 185, 230 м, діаметр - 5-7 м. Піч встановлена з невеликим нахилом і обертається зі швидкістю 0,016 с. Сировину подають у трохи підняту частину печі, паливо спалюють в опущеній частині печі. Газові речовини, які утворилися у процесі горіння палива, і випалювальна вапняково-глиняна суміш рухаються назустріч одна одній. Під час зустрічі цих потоків спочатку випаровується полого і висушується сировина. Потім розкладаються гідрати, карбонати й утворюються оксиди. Ці реакції відбуваються в зоні печі, нагрітій до температури 700-1100°C. За цих умов вапняк розкладається. У тій самій

зоні печі глинисті мінерали розкладаються на оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , які вступають у реакцію з CaO за температур 1100-1300°C і утворюються мінерали: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. І, нарешті, за температури 1300-1450°C утворюється основний мінерал майбутнього цементу - аліт ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). У процесі спікання мінералів утворюється клінкер у вигляді кульок розміром 15 мм, які викочуються з печі в її опущеній частині і надходять до холодильника для охолодження, а звідти - на склад для вилежування. На складі клінкер вилежується протягом двох тижнів. За цей час надлишок вапна (CaO), яке міститься в клінкері, гаситься вологою, яка є в атмосфері складу:



У процесі гасіння виділяється велика кількість теплоти, клінкер стає рихлим, що полегшує його розмелювання. Розмелюють клінкер разом з допоміжною сировиною в кульових млинах. Готовий портландцемент зсипають у залізобетонні силоси-сховища для охолодження. Потім його фасують у тару. Транспортують цемент у закритій тарі, зберігають у сухих складах. Активність цементу з часом зменшується. Так, за три місяці зберігання вона зменшується майже на 20%, за півроку - на 30%, за рік - на 40%. Затрати на сировину становлять 25% собівартості цементу. Використання відходів і побічної продукції промислових підприємств (жужелиці, шлаків тощо) зменшує собівартість цементу на 35-40%. Виробництво цементу енергомістке. На виготовлення 1 т цементу витрачається 240 кг твердого палива. 40% електроенергії, яку витрачають на цементному заводі, йде на розмелювання клінкеру.

До силікатних (автоклавних) матеріалів належать силікатний бетон і силікатна цегла. Силікатну масу виготовляють шляхом перемішування вапна, кварцового піску і води шляхом формування з наступною термічною обробкою в автоклавах при температурі 175 - 200°C і тиску 0,8 - 1,2 МПа. Силікатний бетон - різновид бетону без цементу. Він дозволяє знизити вартість будівлі за рахунок відсутності в'язучого матеріалу. Застигає силікатний розчин повільніше ніж цементний - протягом місяця, а при зрошуванні може зберігати свої в'язучі властивості і довше. Силікатну цеглу виготовляють двома способами: барабанним і силосним. Силікатна цегла (біла) дешевша керамічної (червоної). Але показники водостійкості і морозостійкості у силікатної цегли нижчі, ніж у керамічної. Окрім того, силікатна цегла менш довговічна, особливо у вологому середовищі.

Азбоцемент – це цемент, зміцнений азбестовим волокном. Він легкий, вогнестійкий, атмосферостійкий, легко формується. Міцність – вища ніж у бетону. Вироби із азбоцементу: труби, плити, шифер. Виробництво цих виробів дозволяє економити метали. Окрім того вироби з азбоцементу дешевші ніж вироби із металу і більш довговічні. Скло виготовляють на скловарних заводах із спеціальних кварцових пісків. Технологія скловаріння складається з 5-ти стадій: шлакоутворення, склоутворення, просвітлення, виготовлення виробу і вистигання. Продукцією скловарних заводів є: скло віконне та вітринне, склоблоки, склопакети, склопрофіліти, плитки облицювальні, скловолокно, піноскло, труби, хімічний та побутовий посуд. Позитивні якості скла: прозорість, хімічна стійкість, висока міцність при стисканні, низька теплопровідність. Останнім часом набули широкої популярності склометалеві конструкції, які різко знижують масу будівель, зменшують витрати на фундаменти і поліпшують естетичний вигляд. Особливо це має значення для будівництва в районах з теплим кліматом. Негативні якості скла: низька міцність при згинанні. Основні процеси виготовлення скляних виробів складаються з таких операцій:

1. Сирі матеріали подрібнюються, просіюються та змішуються у визначених для кожного сорту скла вагових співвідношеннях.
2. Суміш (шихта) засипається у спеціальні скловарні печі і при високій температурі (близько 1450°C) піддається плавленню.
3. Отримана розплавлена скломаса, очищена від сторонніх домішок, набуває в'язкості при певній температурі,
4. Виготовлення скла відбувається або за допомогою машин, або за ручним способом.
5. Охолодження виробів здійснюється в спеціальних охолоджуючих печах. Завдяки цьому вони стають стійкими до зміни температури і менш крихкими. Після охолодження деякі вироби готові для використання, інші ж підлягають хімічній та механічній обробці.

Основними сирими матеріалами для скла є кварцовий пісок з високим вмістом кремнезему, кальцинована сода, сульфат, поташ, крейда, вапняний камінь, доломіт, доломітові вапняки. Для того, щоб надати склу спеціальних якостей додають окис свинцю, окис цинку, барит або вуглекислий барій, фосфорну кислоту або її солі. Для отримання фарбованного скла використовують марганець, хром, кобальт, мідь, золото, а також деякі рідкісні елементи. Для освітлення скломаси до шихти домішують селітру, кухонну сіль, миш'як. Для отримання непрозорого, так званого молочного скла у шихту

домішують криоліт, фтористий натрій, або кальцій і деякі інші матеріали. Приблизне співвідношення сирих матеріалів для отримання віконного скла при машинному виробництві таке: пісок - 100 вагових частин, сода - 36, сульфат - 4, крейда - 25 вагових частин.

Конструкції скловарних печей досить різноманітні. Печі бувають періодично та безперервно працюючі. До перших відносяться так звані горщиківі печі. Кількість скловарних горщиків, які встановлені у таких печах коливається від 1 до 16, при місткості горщика від 0,1 до 1 тонни рідкої скломаси. У періодично працюючих печах процес плавлення шихт постійно чергується з процесом вироблення продукції. У безперервно працюючих печах плавлення шихти, очищення скломаси та вироблення продукції відбувається одночасно та безперервно. Басейни ванних печей за об'ємом дуже різноманітні. Об'єм середньої печі у Європі складає 200 квадратних метрів, з добовою продуктивністю (55...65) тонн. Опалення скловарних печей здійснюють за допомогою генераторного газу (отриманого з торфу, вугілля та дров), а також нафтою. Зараз плавлення скла здійснюють в електричних печах.

Дослід 1. Отримання скла. Отримання силікатних виробів, як в промисловості, так і в лабораторії, полягає у підготовці сировини і наступній високотемпературній обробці суміші. Сировиною для силікатної промисловості є доломіт $\text{MgCO}_3 \times \text{CaCO}_3$, каолініт $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, польові шпати $[(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2]$, кварц SiO_2 , магнезит MgCO_3 , природний гіпс $\text{CaSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, ангідрит CaSO_4 і інші з'єднання, які утворюють при високих температурах оксиди. Підготовка сировини полягає в її подрібненні, ретельному розмелюванні і перемішуванні. При високій температурі відбувається ряд послідовних процесів, таких як видалення вологи, руйнування кристалічної решітки, утворення твердих розчинів. Більшість реакцій в силікатній технології протікає в твердій фазі за участі деякої кількості рідкої і газоподібних фаз внаслідок наявності легкоплавких компонентів і їх евтектичних сумішей.

Для варіння скла використовують оксиди або їх похідні з'єднання. До них відноситься кварцовий пісок SiO_2 , сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , сульфат натрію Na_2SO_4 , вапняк CaCO_3 , борна кислота H_3BO_3 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, свинцевий сурик Pb_3O_4 , оксиди свинцю PbO_2 , PbO . Крім того, в склад шихти можуть входити знебарвлювачі, які видаляють склабке забарвлення скла (натрієва селіта, піролюзит), освітлювачі, які сприяють видаленню газів при варінні скла (оксид миш'яку (III), нітрат натрію), глушники, які роблять скло матовим або молочним (оксиди і

сірковмісні з'єднання миш'яку, олова або сурми) і фарбники, які надають склу будь-якого забарвлення. Варіння скла ведуть при температурі від 1273 до 1773 К, але зміною складу шихти можна отримати легкоплавке скло при температурі 760-1000 К. Зазвичай до такого легкоплавкого скла відносяться свинцеве і боратове скло, які вміщують оксиди калію або натрію.

Мета роботи. Отримання скла заданого складу і визначення його хімічної стійкості.

Реактиви і обладнання: кварцовий пісок, борна кислота, сода або паташ, оксиди свинцю, заліза, кобальта, нікелю, міді, марганцю для фарбування скла, розчин соляної кислоти концентрації 0,01 моль/л, розчин метилового червоного; муфельна піч, фарфорова чашка або ступка, фарфоровий тигель, сито 09 і 06, хімічні колби на 100 і 250 мл, дерев'яна дощечка.

Хід роботи. Розраховують хімічний склад шихти, визначають масу шихти для отримання 8-12 г скла. При цьому допускають, що скло утворюється лише із оксидів і їх леткість незначна. Зважують компоненти шихти з точністю 0,1 г, ретельно їх перемішують. Шихту зволожують (3-5% води) і перемішують спочатку на листку паперу, потім в фарфоровій ступці. Потім її переносять в попередньо прожарений і зважений тигель. Якщо в склад шихти входить борна кислота, то краще брати високі фарфорові тиглі, так як при розкладанні кислоти відбувається сильне спінювання і можливий викид скломаси. Тигель за допомогою щипців ставлять на муфельну піч і вмикають її, поступово піднімаючи температуру до необхідних меж. При досягненні необхідної температури фіксують час і ведуть варку скла впродовж 20-30 хвилин після чого швидко, але акуратно виймають щипцями тигель із печі і виливають розплавлене скло в спеціальну форму або на чистий металевий листок. Усі операції по варінню скла потрібно проводити в рукавичках і захисних окулярах. Після повного охолодження тигелю і скла їх зважують і визначають вихід скла в процентах від теоретично можливого.

Хімічна стійкість скла - це його стійкість до води і хімічних реагентів. Для досліду беруть 4-5 г отриманого скла і обережно змелюють в фарфоровій ступці, намагаючись робити колові рухи для отримання часток кулеподібної форми. Змелене скло просіюють на ситах №09,06, розмір зернин 0,75-0,49 мм. Шматочки, які не пройшли перше сито, додатково змелюють і знову просіюють. Склопорошок, який пройшов перше сито, додатково змелюють і знову просіюють.

Склопорошок, який пройшов перше сито і затриманий в другому, відбирають, висипають на дерев'яну або пластикову дощечку і, тримаючи її в нахиленому стані, постукують рукою по верхньому краю. При цьому зерна, які мають круглу форму, скачуються, а плоскі затримуються. Відбирають 2 г підготовленого таким чином порошку, переносять в конічну колбу на 100 мл і проводять трьохразове декантування холодною дистильованою водою, відмиваючи досліджений зразок від пилу. Промивні води відфільтровують, а зерна, які потрапили на фільтр повертають в колбу. Наливають в колбу 50 мл киплячої дистильованої води приєднують до колби зворотній холодильник з хлоркальцієвої трубки і нагрівають колбу впродовж 1 години на киплячій водяній бані. Гарячий розчин зливають в конічну колбу на 250 мл і титрують розчином HCl концентрації 0,01 моль/л, додаючи в якості індикатора 2-3 краплі розчину метилового червоного. По витраченому розчину соляної кислоти концентрації 0,01 моль/л визначають гідролітичний клас скла, користуючись таблицею:

Гідролітичний клас скла	Скло	Об'єм розчину соляної кислоти, мл
1	Не змінюється під дією води	0-0,32
2	Стійке	0,32-0,65
3	Тверде апаратне	0,65-2,8
4	Мяке апаратне	2,8-6,5
5	Незадовільне	6,5 і вище

Результати аналізу записуються в таблицю:

Склад шихти (г або %)	Маса отриманого скла (г)		Вихід (%)	Хімічна стійкість	Гідролітичний клас скла
	теоретичний вихід	практичний вихід		об'єм розчину HCl(мл)	

Дослід 2. Отримання повітряного вапна і визначення швидкості його гасіння. Повітряне вапно отримують при випалюванні чистих або доломітових вапняків, які вміщують не більше 6% глинистих домішок. Обпалювання проводять при температурі 1273-1473 К до максимально повного виділення вуглекислого газу:



Мета роботи. Отримання повітряного вапна і визначення швидкості гасіння. Реактиви і обладнання: вапно; муфельна піч, прилад для визначення швидкості гасіння вапна (рис.1), фарфорова чашка або тигель.

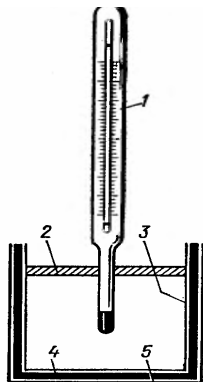


Рисунок 1 - Прилад для визначення швидкості гасіння вапна: 1-термометр; 2-кришка; 3-внутрішня склянка; 4-теплоізолююча прокладка; 5-зовнішня склянка

Хід роботи. 100-150 г вапняка змелюють в фарфоровій ступці до розміру зернин 5-10 мм і вміщують в фарфоровий тигель або чашку, які ставлять в муфельну піч, нагрівають до 1173-1273 К і витримують при цій температурі 2 години. Після цього виймають чашку з готовим вапном із печі, охолоджують в екзикаторі і, висипавши вапно на лист фільтровального паперу, відбирають проби квартуванням: вапно перемішують і розрівнюють на листку у вигляді чотирикутника, який поділяє квадрат на чотири рівні частини. Дві частини по діагоналі прибирають, а дві інші перемішують і знову квартують. Після цього 25-30 г вапна змелюють і розтирають до проходження через сито №200. Із цієї кількості відбирають наважку 10 г для визначення швидкості гасіння. В залежності від швидкості гасіння вапно ділиться на 3 класи: 1 - швидко гаситься - швидкість гасіння до 8 хв.; 2 - середнього гасіння - швидкість гасіння від 8 до 25 хвилин; 3- повільне гасіння-швидкість гасіння більше 25 хвилин. Швидкість гасіння вапна визначають або в посуді Дьюара або в приладі. Для збирання приладу хімічну склянку ємністю 200-250 мл вміщують в склянку більшого розміру. Простір між дном і стінками склянки заповнюють теплоізоляційним матеріалом (азбестом або шлаковатою). Посуд Дьюара або внутрішню склянку приладу щільно затуляють пробкою, в якій є отвір для

термометра (термометр беруть з ціною поділки 1К і довгою хвостовою частиною). Його встановлюють так, щоб кулька ртуті була на 5-10 мм вище дна приладу. В прилад наливають 20 мл води з температурою 293 К, засипають 10 г вапна, закривають прилад пробкою, струшують його і залишають, відмічаючи через кожні 30 сек. температуру вапна. Спостереження ведуть до встановлення максимальної температури і початку її падіння. За час гасіння приймають час від моменту введення вапна до моменту досягнення максимальної температури. Результати спостережень оформлюють у вигляді таблиці:

Час від початку досліду (хв.)	Температура (К)	Загальний час до досягнення максимальної температури (хв.)	Клас вапна
-------------------------------	-----------------	--	------------

Питання для самоконтролю

1. Мінеральна сировина, що використовується для виробництва будівельних матеріалів, та її властивості.
2. Охарактеризуйте фізичні, механічні та хімічні властивості будівельних матеріалів.
3. Наведіть приклади вогнетривких і вогнестійких матеріалів. Прокоментуйте ці властивості матеріалів і наведіть приклади їх використання.
4. Що характеризує технологічні властивості матеріалу? Наведіть приклади.
5. Що є сировиною для отримання вапна? Напишіть рівняння, яке є в основі технологічного процесу отримання негашеного вапна.
6. У чому полягає процес отримання гашеного вапна? Наведіть схему його отримання. Які технологічні особливості цього процесу?
7. Що таке будівельний гіпс? Яка сировина використовується для його отримання?
8. Накресліть схему процесу отримання будівельного гіпсу.
9. Охарактеризуйте сировину для отримання портландцементу. Які є шляхи зниження собівартості портландцементу за рахунок сировини?
10. Які процеси відбуваються під час отримання клінкеру?
11. Від яких показників залежать властивості цементу? На що вказує марка цементу?
12. Значення бетону та залізобетону як будівельних матеріалів.
13. Які бетони називають легкими? Де вони використовуються? У чому полягає економічна ефективність їх використання?

14. Пористі бетони, їх характеристика. Особливості їх отримання та використання. У чому полягає економічна ефективність їхнього використання?

15. Що таке композиційні матеріали? Наведіть приклади.

16. Керамічні вироби. Загальна технологічна схема виробництва керамічних виробів.

17. Асортимент керамічних будівельних матеріалів і сфери їхнього використання.

18. Техніко-економічні показники використання будівельних матеріалів з кераміки.

19. Розкрийте сутність принципів організації будівництва.

20. Охарактеризуйте сучасні методи основних будівельних робіт.

Домашнє завдання

1.Склад скла в масових частках представлено у табл. 1. Перерахуйте склад скла на молярні частки:

Таблиця 1 – Склад скла

№ вар.	Масові частки, %						
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O
1	72,29	0,07	0,071	0,07	0,06	10,74	16,06
2	70,05	0,04	0,08	0,12	0,04	11,17	15,02
3	73,01	0,11	0,09	0,06	0,10	10,89	18,09
4	71,55	0,13	0,13	0,11	0,05	10,82	17,78
5	70,98	0,18	0,14	0,08	0,12	11,05	18,14
6	73,11	0,06	0,06	0,09	0,08	11,19	16,37
7	72,15	0,1	0,15	0,15	0,22	10,96	16,65
8	71,76	0,12	0,12	0,05	0,09	10,85	16,87
9	70,4	0,5	0,5	0,17	0,07	11,03	17,33
10	72,37	0,05	0,11	0,13	0,15	10,78	16,95

2. Вологість 300 кг вапна при зберіганні на повітрі змінилася з 2 до 5 % масових часток. Як при цьому змінилася маса вапна?

3.Визначити температуру, за якої тиск CO_2 над $CaCO_3$ буде $1 \cdot 10^5$ Па, якщо при 1035 К тиск 13332 Па. Тепловий ефект реакції: $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$, при 1035 К дорівнює $167,91 \cdot 10^3$ Дж/моль. В вузькому температурному інтервалі тепловий ефект реакції не залежить від температури.

4.Обчисліть добуток розчинності карбонату кальцію ДР ($CaCO_3$), якщо розчинність його за температурою 298 К і рН 9,76 дорівнює $0,015$ г/дм³.

3.2. Мінеральні добрива

Мінеральні добрива необхідні для живлення рослин і використовуються для отримання високого урожаю. Найбільш широко в сільському господарстві використовуються азотні, фосфатні і калійні добрива.

Азотні добрива поділяються на класи:

1. Аміачні, які вміщують азот у формі катіону (сульфати амонію і фосфати амонію)

2.Нітратні, які вміщують азот у формі аніону (нітрат кальцію, нітрат натрію і нітрат калію).

3. Аміачно-нітратні, які вміщують азот у катіоні і аніоні (аміачна селітра).

4. Амідні, які вміщують азот у формі- NH_2 (сечовина).

Азот необхідний для росту рослин і входить у склад усіх білків та вітамінів. При взаємодії аміаку з кислотами або гідроксидів металів з азотною кислотою утворюються азотні добрива. Аміачну селітру отримують шляхом нейтралізації 50-60% розчину азотної кислоти газоподібним аміаком:



В промисловості теплоту реакції використовують для випаровування води і концентрування розчину аміачної селітри в апаратах (використання теплоти нейтралізації).

Дослід 1. Отримання аміачної селітри

Мета роботи. Отримати аміачну селітру в кристалічному вигляді, визначити її вихід по азотній кислоті і вміст в ній амонійного азоту.

Реактиви і обладнання: розчин азотної кислоти (48-60%), розчин аміаку (25%), лакмусовий папірець; пристрій для отримання аміачної селітри (рис. 2), мірний циліндр ємністю 500 мл, ареометри для вимірювання густини розчинів азотної кислоти і аміаку, піщана баня, фарфорова чашка.

Хід роботи. Реакційним апаратом слугує скляна трубка діаметром 50-60 мм висотою 300-400 мм з припаяними знизу і зверху відводами для приєднання колби В'юрца. В нижню частину трубки вкладають скловолочно і насапують скляну насадку; в верхню частину трубки вставляють крапельницю. Взамін трубки можна використовувати кожух водяного холодильника, але при цьому необхідно щоб відводи,

особливо нижній, були загнуті догори для уникнення потрапляння розчинів в трубки, по яким надходить аміак із колби В'юрца, де він утворюється за рахунок обережного нагрівання його концентрованого розчину або за рахунок реакції взаємодії хлориду амонію з гашеним вапном.

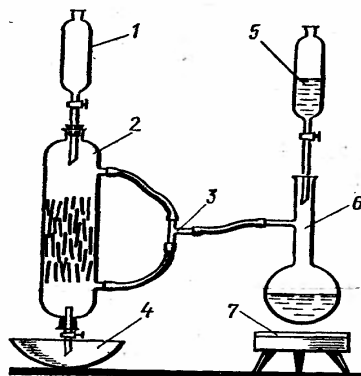


Рисунок 2 - Установка для отримання аміачної селітри:
1,5-крапельниці; 2-реактор; 3-трійник; 4-фарфорова чашка; 6-колба Вюрца; 7-електроплитка

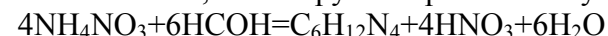
Перед початком роботи перевіряють концентрацію азотної кислоти і аміаку: розчини обережно наливають в циліндри і за допомогою ареометрів визначають густину. По довіднику знаходять процентний вміст азотної кислоти і аміаку. Він має бути 48-60% для азотної кислоти і не менше 25% для розчину аміаку. Після цього 15-20 мл азотної кислоти наливають в крапельницю, а в колбу Вюрца-75-100 мл розчину аміаку. Колбу закривають пробкою і нагрівають на закритій електроплитці. Після того як аміак починає надходити в нейтралізатор, відкривають кран крапельниці і повільно, по краплинам пропускають через нейтралізатор азотну кислоту. Аміачна селітра у вигляді білого туману конденсується і безперервно стікає в нижню частину реактора і звідти у зважену фарфорову чашку.

Закінчивши доливати кислоту, закривають кран крапельниці і продовжують декілька хвилин пропускати аміак. Потім перевіряють кислотність розчину аміачної селітри лакмусовим папером. Якщо розчин має кислу реакцію, його переливають в крапельницю і знову пропускають через нейтралізатор, не припиняючи подачу аміаку. Цю операцію проводять до появи лужної реакції розчину. Після цього припиняють подачу аміаку із колби В'юрца, ополіскують крапельницю

3-4 рази порціями дистильованої води по 5 мл і промивають цими порціями нейтралізатор. Промивні води приєднують до розчину аміачної селітри і ставлять фарфорову чашку з розчином на піщану баню. Помішуючи розчин скляною паличкою, випарюють його до появи білих парів. Температура плаву при цьому досягає 433 К. Після охолодження і кристалізації аміачної селітри зважують чашку і, розрахувавши масу отриманої селітри, визначають її вихід в процентах, виходячи із кількості взятої азотної кислоти. Результати роботи заносять в таблицю:

Аміачна кислота				Розчин аміаку		Нітрат амонію	
Об'єм (мл)	Густина (г/см ³)	Концентрація, %	Маса перерахунку на 100% (г)	Густина (г/см ³)	Об'єм (мл)	Теоретичний вихід (г)	Практичний вихід (г)

Найбільш зручним, хоча і приблизним способом визначення амонійного азоту вважають формальдегідний метод. При взаємодії формальдегіду з аміачною селітрою утворюється гексаметилентетрамін і виділяється азотна кислота, яка титрується розчином луку:



Зважену з точністю до 0,0002 г масу наважки 1,5-2,0 г солі переносять у мірну колбу на 250 мл і розчиняють у дистильованій воді, доводять розчин до позначки і ретельно перемішують. Після цього 50 мл розчину формальдегіду (40%) переносять в конічну колбу на 100-150 мл, додають 3-5 краплі фенолфталеїну і нейтралізують розчином гідроксиду натрію концентрації 0,1моль/л. До розчину солі додають 10 мл нейтралізованого розчину формальдегіду, 3-5 краплі формальдегіду перемішують і після 1-2 хвилин витримки титрують розчином гідроксиду натрію концентрації 0,1моль/л до слабо-рожевого забарвлення. Визначають вміст NH_3NO_3 в солі за формулою:

$$x_1 = V \times 0,008 \times 10 \times 100 / m,$$

де V- об'єм розчину гідроксиду натрію 0,1моль/л витраченого на титрування, мл;

0,008- маса нітрату амонію в г, що відповідає масі гідроксиду натрію, яка вміщується в 1мл розчину концентрації 0,1моль/л;

m- маса наважки солі, г;

Вміст амонійного азоту (%) визначається за формулою:

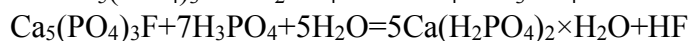
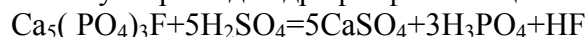
$$x_1 = V \times 0,0014 \times 10 \times 100 / m,$$

де V- об'єм розчину гідроксиду натрію витраченого на титрування, мл;
 0,0014- маса амонійного азоту (г), яка відповідає масі гідроксиду натрію, яка вміщується в 1мл розчину концентрації 0,1моль/л;
 m- маса наважки солі, г.

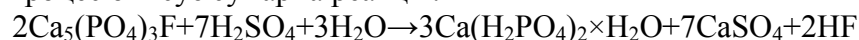
Результати аналізу представляють у вигляді таблиці:

Маса наважки солі (г)	Об'єм розчину NaOH, витраченого на титрування (мл)	Маса нітрату амонію в наважці (г)	Вміст амонійного азоту (%)
-----------------------	--	-----------------------------------	----------------------------

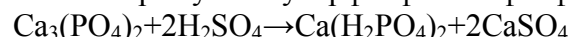
До фосфорних добрив відноситься простий і подвійний суперфосфат, преципітат, амофоси і нітрофоска. Для виробництва цих добрив використовують апатитові і фосфоритові руди. При їх обробці сірчаною кислотою утворюється продукт, який вміщує 18-20% P₂O₅, який називається суперфосфатом. Реакція протікає в дві стадії - на першій утворюється фосфорна кислота, яка на другій стадії при взаємодії з апатитом утворює дигідрофосфат кальцію:



Процес описує сумарна реакція:



Цим же способом отримують суперфосфат і із фосфориту:



При обробці апатиту або фосфориту не сірчаної, а фосфорною кислотою утворюється суперфосфат, який не вміщує баластного сульфату кальцію, внаслідок чого вміст і ньому P₂O₅ досягає більше 50%. Цей продукт отримав назву подвійного суперфосфату. Фосфорна кислота необхідна для цього виробництва добувається при обробці фосфорвмісних руд сірчаною кислотою.

Дослід 2. Отримання суперфосфату

Мета роботи. Отримати простий суперфосфат, визначити його вихід і вміст в ньому засвоюваного азоту.

Реактиви і обладнання: апатит або фосфорит, розчин сірчаної кислоти (62-64%), розчин соляної кислоти (10%), розчин Петермайна, розчин цитрату амонію (50%), магnezіальна суміш; фарфоровий стакан і ступка, мірна колба на 250 мл

Хід роботи. По рівнянню реакції розраховують необхідну кількість сірчаної кислоти на 20-30 г вихідного апатиту або фосфориту. Якщо використовувати апатит, то на 3 моль P₂O₅ необхідно

7 моль H₂SO₄, якщо взяти фосфорит, то на 1 моль P₂O₅-2 моль H₂SO₄. Так як в вихідних з'єднаннях завжди присутні домішки, на розкладання яких витрачається сірчана кислота, то її беруть з 5-10% надлишком по відношенню до стехіометричної кількості. Для отримання суперфосфату застосовують 62-64% розчин сірчаної кислоти, який готують розбавленням більш концентрованої сірчаної кислоти. Концентрацію отриманої кислоти перевіряють по густині ареометром.

Розрахунковий об'єм сірчаної кислоти наливають в попередньо зважений скляний або фарфоровий стакан і нагрівають до 323-333 К. Потім при перемішуванні впродовж 10-12 хвилин окремими порціями пересипають в стакан наважку вихідної речовини, після чого перемішують впродовж 10-15 хвилин, ставлять в термостат і витримують 1-1,5 години при температурі 373-384 К. Усі операції по отриманню суперфосфату проводять в окулярах і гумових рукавичках. Після охолодження до кімнатної температури склянку з суперфосфатом зважують, по різниці мас визначають кількість утвореного суперфосфату і його вихід, а потім проводять аналіз на загальну кількість засвоюваного фосфору.

Для цього масу наважки 2-2,5 г, взятую з точністю до 0,0002 г, розтирають в фарфоровій ступці. Приливають 25 мл дистильованої води, знову розтирають і відфільтровують рідину в мірну колбу на 250 мл, в яку попередньо наливають 5-6 мл розчину соляної кислоти (10%). Залишок в ступці три рази розчиняють у воді, відстоюють і декантують рідину через фільтр в мірну колбу. Залишений після цих операцій осад переносять на фільтр і промивають водою до тих пір поки в колбі не збереться близько 200 мл фільтрату. Розчин в мірній колбі доводять до позначки і ретельно перемішують (розчин 1). Фільтр з нерозчиненим осадом переносять в мірну колбу на 250 мл, приливають 100 мл розчину Петермана. Потім колбу закривають щільно пробкою і струшують до тих пір, поки фільтр не розпадеться на окремі волокна. Колбу з вмістом витримують 15 хв. при 333 К, перемішують суспензію і витримують ще 15 хвилин при тій же температурі. Після цього колбу охолоджують, доводять розчин до позначки дистильованою водою, перемішують і фільтрують через фільтр в конічну колбу, відкидаючи перші каламутні порції фільтрату. Отриманий розчин вміщує цитратно-розчинений оксид фосфору (розчин 2). Загальний вміст засвоюваної фосфорної кислоти визначають, відбираючи по 50 мл обох отриманих розчинів, які переносять в склянку. Додають 10 мл розчину цитрату амонію (50%) і нейтралізують аміаком по фенолфталеїну. Для

осадження фосфат-іонів при безперервному перемішуванні повільно підливають 25-30 мл магnezіальної суміші і 20 мл аміаку (25%). Суміш перемішують впродовж 30 хвилин і витримують 30-40 хвилин. Осад переносять на беззольний фільтр, промивають 3-4 рази розчином аміаку (2,5%). Після цього фільтр переносять з осадом в попередньо прожарений і зважений тигель, висушують, випалюють при 1023 К і прожарюють при температурі 1273-1323 К до отримання білого осаду. Масову частку засвоюваного фосфору обчислюють за формулою:

$$w = 0,638 \times m \times 500 \times 100 / (m_1 \times 100) = 319m / m_1$$

де 0,638- коефіцієнт для перерахунку маси $Mg_2P_2O_7$ на масу P_2O_5 ;

m-маса прожареного залишку $Mg_2P_2O_7$, г;

m_1 -маса наважки суперфосфату, г;

100-загальний об'єм розчину (першого і другого) взятий для аналізу,

мл

Результати роботи записують в таблицю:

Маса наважки сировини (г)	Маса H_2SO_4 в перерахунку на 100%(г)	Об'єм розчину H_2SO_4 (мл)	Вихід $Ca(H_2PO_4)_2$		Маса наважки суперфосфату (г)	Маса залишку (г)	Вміст P_2O_5 (г)
			Теоретичний (г)	Практичний (г, %)			

Для аналізу суперфосфату готують наступні розчини:

1. Розчин Петерману- розчин вміщує 173 г одноводної лимонної кислоти (158,17г безводної кислоти) і 43 г аміачного азоту на 1л розчину.

2. Розчин цитрату амонію - 500 г лимонної кислоти розчиняють в 600 мл розчину аміаку (25%). Отриманий розчин нейтралізують по метиловому червоному лимонною кислотою або аміаком, розчиняють до 1л дистильованою водою, перемішують і фільтрують.

3. Магnezіальна суміш-розчиняють 70 г NH_4Cl , 55г $MgCl_2 \times H_2O$ в 200-250 мл води, додають 250 мл розчину гідроксиду натрію (10%), розбавляють водою до 1л, перемішують і після 24 години витримки фільтрують.

Дослід 3. Отримання хлориду калію із сильвініту

Розділення хлоридів калію і натрію, які вміщуються в сильвініті ґрунтується на різній розчинності цих солей при різній температурі. Розчинність хлориду калію у воді при підвищенні температурі різко зростає, в той час як розчинність хлориду натрію майже не змінюється. В результаті охолодження розчину сильвініту із нього кристалізується

хлорид калію, а маточний розчин залишається насиченим по відношенню до хлориду натрію. Подальша обробка сильвініту гарячим маточним розчином призводить до того, що в нього переходить хлорид калію, а в залишку залишається хлорид натрію.

Мета роботи. Розділення суміші солей, які вміщують хлориди калію і натрію і визначення масової частки хлориду калію в вихідній суміші солей і в продуктах отриманих після їх розділення вибіркоким розчином.

Реактиви і обладнання: сильвініт або приготована суміш хлориду натрію і калію; пристрій для розділення сильвініту, лійка для гарячого титрування (рис.3).

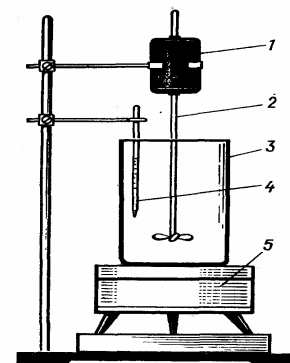


Рисунок 3 -Установка для розділення сильвініту:

1-електродвигун; 2-мішалка; 3-стакан; 4-термометр; 5-електроплитка

Хід роботи. Для виконання роботи беруть 50 г сильвініту або суміші солей хлоридів натрію і калію. Готують маточний розчин з 12,5% KCl і 18,5% $NaCl$ в 150 г розчину. Суміш солей переносять в терmostійку склянку на 250 мл з мішалкою і термометром, наливають приготований маточний розчин і нагрівають при перемішуванні на закритій електроплиті до кипіння. Після цього швидко відділяють розчин від осаду або на воронці для гарячого фільтрування або на воронці Бюхнера в вакуумі водоструменевого насосу. Залишений на фільтрі осад переносять знову в склянку, а фільтрат осаджують, відфільтровують осад хлориду калію і маточним розчином знову обробляють осад в склянці. Цю операцію повторюють 2-3 рази після чого залишок і осад із фільтра висушують, зважують і аналізують на вміст хлориду калію.

Маточний розчин після останнього відокремлення хлориду калію можна зберегти для використання в подальших дослідях. Визначення маси калію, який вміщується в продуктах до і після розділення суміші, може бути проведене одним із вагових методів: перхлоратним, тетрафенілборатним, кобальтнітратним, гідротартратним, дипікриламінним і за допомогою магнієвої солі гексанітродифеніламіну. Вибір методу залежить від реактивів, які є в лабораторії і часу, який відведений для лабораторної роботи.

В якості прикладу розглянемо метод визначення вмісту калію в вигляді тетрафенілборату нерозчинного у воді. Масу наважки близько 5 г зважену з точністю до 0,0001г вміщують в склянку, додають 300 мл дистильованої води, 3мл концентрованої H_2SO_4 і обережно розчиняють при кип'ятінні впродовж 30 хвилин. Після охолодження отриманий розчин відфільтровують в мірну колбу на 500 мл, осад на фільтрі промивають до негативної реакції на іони хлору, доводять об'єм розчину до позначки і перемішують. Відбирають піпеткою 10 мл розчину і переносять в склянку на 100 мл, куди додають 25 мл дистильованої води, 1-2 краплини метилового червоного і 3 мл розчину оцтової кислоти (10%) до зміни кольору. Склянку з утвореним розчином нагрівають на водяній бані до 317 K і при перемішуванні повільно додають 8-10 мл 0,1моль/л розчину $Na[(C_6H_5)_4B]$, осаджуючи тетрафенілборат калію. Залишають склянку на водяній бані на 5-10 хвилин, охолоджують до кімнатної температури, відфільтровують осад через попередньо зважений скляний фільтр, промивають 4-5 раз невеликими порціями промивного розчину і три рази холодною водою. Загальний об'єм промивних вод 50-60 мл. Промивний розчин - суміш 100 мл розчину оцтової кислоти (1%) і 3,4 мл розчину тетрафенілбората натрію концентрації 0,1моль/л. Фільтр з осадом висушують в сушильній шафі до постійної маси при температурі 393 K і зважують. Розраховують масову частку хлориду калію в перерахунку на суху речовину по формулі:

$$\omega(KCl)=0,208 \times m \times 500 \times 100 / (10m_2(100-x_1)),$$

де m- маса висушеного осаду тетрафенілборату калію, г;

m_2 -маса наважки суміші, г;

0,208 – коефіцієнт (маса хлориду калію, яка відповідає 1г тетрафенілборату калію);

x_1 - вміст вологи в суміші, %.

Результати дослідів представити у вигляді таблиці:

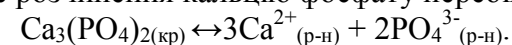
Взято води, г	Взято солей, г		Випало солей із розчину, г		Вихід солі, %
	KCl	NaCl	KCl	NaCl	

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначити розчинність $Ca_3(PO_4)_2$, якщо добуток розчинності дорівнює $2,0 \times 10^{-29}$

Рішення:

Дуже помірне розчинення кальцію фосфату перебігає за схемою:



Звідки:

$$[Ca^{2+}] = 3S_{\phi}, [PO_4^{3-}] = 2S_{\phi},$$

де S_{ϕ} – розчинність кальцію фосфату, моль/дм³.

Запишемо вираз добутку розчинності:

$$DP = [3S_{\phi}]^3 [2S_{\phi}]^2 = 2,0 \times 10^{-29}$$

Звідки розчинність $Ca_3(PO_4)_2$:

$$S_{\phi} = (DP/216)^{1/5} = 18,51 \times 10^{-29} \text{ моль/дм}^3$$

Приклад 2. Розрахувати витратні коефіцієнти за сировиною у виробництві 1 т фосфору розкладанням фосфоритного концентрату.

Процес

описується

рівнянням:

$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2 + 2P + 5CO$. Фосфорит містить 25 % мас. P_2O_5 , кокс 94,5 % мас. карбону, ступінь відновлення фосфору складає 85 %.

Розв'язок:

Кількість речовини P у 1000 кг $v = 1000/31 = 32,26$ кмоль, де 31 – молярна маса P, кг/кмоль. За стехіометрією на утворення 32,26 кмоль P необхідно:

$Ca_3(PO_4)_2$: $32,26/2 = 16,13$ кмоль або $16,13 \cdot 310 = 5000,3$ кг (310 – молярна маса $Ca_3(PO_4)_2$, кг/кмоль); масова частка P_2O_5 в $Ca_3(PO_4)_2$ становить $142 \times 100/310 = 45,8\%$ (142 – молярна маса P_2O_5 , кг/кмоль). Маса P_2O_5 в $Ca_3(PO_4)_2$ $5000,3 \times 45,8/100 = 2290,1$ кг. З урахуванням вмісту у фосфориті P_2O_5 (масова частина P_2O_5 становить 25 %), маса фосфориту розраховується наступним чином: $2290,1 \times 100/25 = 9160,5$ кг. З урахуванням ступеня відновлення фосфору маса фосфориту дорівнює: $9160,5/0,85 = 10777,1$ кг. Витратний коефіцієнт для фосфориту становить: $10777,1/1000 = 10,78$.

C: $v = 32,25 \times 5/2 = 80,65$ кмоль або $80,65 \times 12/(0,850,945) = 1204,9$ кг кмоль або кг (12 – молярна маса C, кг/кмоль; 0,85 – ступінь відновлення фосфору, 0,945 вміст C у коксі); витратний коефіцієнт для коксу становить: $1204,9/1000 = 1,2049$.

Контрольні питання

1. Основні напрямки розвитку промисловості виробництва добрив.
2. Добування аміачної селітри: особливості процесу, вплив виділеної теплоти на перебіг процесу і її застосування у виробництві.
3. Виробництво простого і подвійного суперфосфату, відмінність процесів і отримуваних продуктів.
4. Добування калій хлориду із сильвініту двома методами.

Домашнє завдання

1. Для розкладання фосфатних руд готують суміш М ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) з розчинів А (H_2SO_4) і В (H_3PO_4). Розрахувати, скільки необхідно додати або відняти води для приготування 1000 г суміші М. Склади суміші М і розчинів А і В наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Склад суміші

№ вар.	Склад суміші М (% мас.)		Склад розчину А (% мол.)	Склад розчину В (% мол.)
	H_2SO_4	H_3PO_4		
1	10	60	80	20
2	10	60	74,2	27,3
3	10	60	70	25
4	10	60	65	15
5	10	60	75	20
6	15	50	76	25
7	15	50	74,2	21,2
8	15	50	72,9	20
9	15	50	72	19,5
10	15	50	71,5	18
11	12,5	55	74,2	24,2
12	12,5	55	67,9	24,3
13	12,5	55	62,3	24,5
14	12,5	55	51	25
15	12,5	55	42,4	25,6
16	10	52	74,7	28,9
17	10	52	73,8	27,2
18	10	52	72,9	25,4
19	10	52	72	24
20	10	52	71,1	23
21	11	57	74,2	25,1
22	11	57	67,9	25,2
23	11	57	62,3	25,4
24	11	57	51	24
25	11	57	42,4	24,4

2. Нітрат натрію отримують з нітрат-нітритних лугів, що містять 20 % NaNO_3 и 12 % мас. NaNO_3 за реакцією:
 $3\text{NaNO}_2 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{NaNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

Визначити витрату нітратної кислоти, що містить 45 % мас. HNO_3 для отримання 1000 кг NaNO_3 . Розрахувати склад розчину на виході з реактора та скласти таблицю матеріального балансу процесу.

3. Скласти матеріальний та тепловий баланси печі, що обігрівається ззовні, для виробництва сульфату калію і хлороводню за реакцією:
 $2\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ та визначити витратний коефіцієнт за паливом (мазут). Вихідні дані: витрата хлориду калію 1600 кг/год, що містить, % мас. (на сухий): KCl – 98, NaCl – 2, волога – 3, з температурою 15 °С. Сульфатна кислота з концентрацією 98 % мас. подається за стехіометрією (температура 15 °С). Реакція відбувається на 98 %. Отримані продукти вивантажуються з температурою 480 °С, а газу відводяться з температурою 500 °С, теплотворна здатність мазуту $Q = 37$ МДж/кг, тепловий ККД печі 75 %.

Лабораторна робота № 4

4.1. Визначення неорганічного фосфору

Фосфор визначають фотометричним методом у вигляді фосфорно молібденової сині у фільтраті після відділення силіцієвої кислоти. Велика концентрація іонів тривалентного заліза заважає аналізу, тому їх попередньо відновлюють до двовалентного заліза металічним алюмінієм. Для цього відбирають у стакан 10 мл або менший об'єм аліквоти. Додають 10-15 мл дистильованої води, нагрівають до кипіння і вносять невелику кількість порошку металевого алюмінію. При цьому жовте забарвлення розчину, зумовлене наявністю хлориду заліза (III), зникає внаслідок відновлення іонів. Якщо в стакані залишилася тверда фаза металевого алюмінію, то розчин фільтрують, збираючи фільтрат і промивні води в стакан місткістю 100 мл. Загальний об'єм цього розчину не повинен перевищувати 25-30 мл. В разі необхідності розчин випарюють до названого об'єму. Додають 20% розчин аміаку до появи слабкої каламутності гідроксидів, які розчиняють додаванням кількості краплин 10% соляної кислоти.

Вміст P_2O_5 обчислюють за формулою:

$$C_x = 100 \cdot 1,4946 \cdot a \cdot v_1 / v_2 \text{ g,}$$

де а- кількість PO_4^{3-} , знайдена за градуовальним графіком в аліквоті, мг;

v_1 – об'єм фільтрату після відділення силіцієвої кислоти, мл;

v_2 – аліквота, відібрана для аналізу, мл;

g- маса наважки сухої проби, г;

1000- перерахунок мг на г;

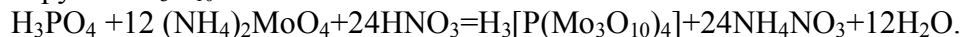
1,4946 – коефіцієнт перерахунку фосфатних іонів на P_2O_5 .

Розчинені форми фосфатів та поліфосфатів необхідно визначати безпосередньо після відбору проби води. Пробу фільтрують через щільний паперовий фільтр на місці відбору. Біохімічні процеси у пробі гальмують додаванням 2-4 мл хлороформу на 1 л. Не рекомендується консервувати пробу додаванням кислоти.

Результати визначення фосфатів та полі фосфатів виражають у мг/л PO_4^{3-} або в ммоль екв./л відповідної іонної форми. Вміст загального фосфору виражають у мг/л PO_4^{3-} . Для розрахунків вмісту різних форм фосфору користуються наступними даними:

Сполука	P, мг	PO_4^{3-} , мг	HPO_4^{2-} , мг	$H_2PO_4^-$, мг	H_3PO_4 , мг
P	1,000	2,550	2,582	2,615	2,647
PO_4^{3-}	0,392	1,000	1,013	1,026	1,038
HPO_4^{2-}	0,384	0,987	1,000	1,013	1,025
$H_2PO_4^-$	0,382	0,975	0,988	1,000	1,012
H_3PO_4	0,378	0,963	0,975	0,988	1,000

Фотометричне визначення неорганічного фосфору (ортофосфатів та полі фосфатів). У результаті взаємодії ортофосфатів з молібдатом амонію у кислому середовищі з рН 0,8-0,95 утворюється забарвлена у жовтий колір фосфомолібденова гетерополікислота $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, в якій чотири атоми кисню ортофосфату заміщуються на групи Mo_3O_{10} :



При дії відновника, наприклад сульфїту, молібден (VI) у гетерополікислоті відновлюється до середнього ступеня окиснення +5,5, який відповідає суміші еквівалентних кількостей Mo (VI) та Mo (V). Внаслідок цього утворюється сполука синього кольору – «молібденова синь». Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації фосфору, який знаходять за градувальним графіком, побудованим на основі стандартного розчину фосфату.

Цю ж реакцію використовують для визначення неорганічного фосфору – суми ортофосфатів та поліфосфатів після гідролітичного розкладу останніх у кислому середовищі; вміст поліфосфатів знаходять як різницю між неорганічним фосфором та ортофосфатами. Мінімальна

концентрація фосфору, яку можна визначити цим методом, становить 0,02 мг PO_4^{3-} /л. Визначенню фосфатів заважають арсенати, а також значні кількості силікатів (понад 100 мг/л) та іонів заліза (III) (понад 1 мг/л). Однак арсенати в природних водах, як правило, відсутні. Вплив силікатів та багатьох інших елементів можна усунути розбавленням проби води перед аналізом, а вплив заліза – додаванням еквівалентної кількості комплексу III. Влив нітритів усувають сульфаміновою кислотою.

Для визначення ортофосфатів у мірну колбу на 50 мл відбирають піпеткою 25 мл проби води, додають 5 мл сірчаної кислоти з молярною концентрацією еквівалента 5 моль/л, 5 мл 20% розчину сульфїту натрію і при енергійному перемішуванні по краплинах 5 мл 5% розчину молібдату амонію. Об'єм проби доводять дистильованою водою до мітки, розчин перемішують і через 10-15 хв. вимірюють оптичну густину з червоним світлофільтром у кюветі з товщиною шару 5 см. Паралельно вимірюють оптичну густину розчину холостого досліду і віднімають від одержаного результату. Якщо проба води забарвлена, окремо вимірюють її оптичну густину і теж віднімають від оптичної густини проби. При всіх вимірюваннях за розчин порівняння беруть воду.

Визначення неорганічного фосфору (суми ортофосфатів і поліфосфатів) проводять у такій послідовності. У колбу на 250 мл відбирають 100 мл проби води. Додають 2 мл 37% сірчаної кислоти, закривають пробкою-холодильником і кип'ятять 30 хв. Після охолодження пробу нейтралізують 10% розчином їдкого лугу по фенолфталеїну, переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять дистильованою водою до мітки. Відбирають піпеткою 25 мл в мірну колбу на 50 мл і визначають ортофосфати. Для побудови градувального графіка у мірні колби на 50 мл відбирають піпеткою 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл стандартного розчину дигідрофосфату калію (0,01 мг PO_4^{3-} /мл), додають 10-15 мл дистильованої води. При побудові калібрувального графіка беруть до уваги, що в одержаному ряді стандартних розчинів концентрація фосфатів у перерахунку на досліджувану пробу води дорівнює 0; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мг PO_4^{3-} /мл.

Концентрацію фосфатів визначають за формулою:

$$C_x = C_o \cdot n,$$

де C_o - концентрація, знайдена за градувальним графіком, мг PO_4^{3-} /мл;

n- ступінь розбавлення проби води перед аналізом (якщо вода не розбавлялася n=1; якщо взято 10 мл води і розбавлено до 25 мл n=2,5). При аналізі за попередньою методикою, величина C_x дорівнює концентрації ортофосфатів; а за останньою методикою – сумарній концентрації ортофосфатів та полі фосфатів. Концентрацію полі фосфатів знаходять як різницю.

Визначення легкорозчинних фосфатів методом Ф.В.Чірікова. Цей метод застосовують для визначення вмісту рухомих фосфатів в не карбонатних чорноземах, каштанових та інших нейтральних ґрунтах.

Наважку масою 4 г повітряно-сухого ґрунту, просіяного через сито з діаметром отворів 2 мм, переносять у колбу на 500 мл, додають 100 мл 0,5н розчину оцтової кислоти, збовтують 1 год. і ставлять на відстоювання на 18-20 год. (відстоювання можна замінити збовтуванням протягом 2 год.). Фільтрують. Перші порції фільтрату відкидають. Фільтрат повинен бути чистим, прозорим і безбарвним. У мірну колбу на 100 мл беруть 10 мл фільтрату, 90 мл реактиву Б, перемішують і через 10 хв. колориметрують з червоним світлофільтром. Колір стійкий протягом 24 год. Паралельно готують зразкові розчини. Для цього беруть 0,1917 г двічі перекристалізованого дигідрофосфату калію, розчиняють у 0,5 н оцтовій кислоті і доводять об'єм до 1л тією ж кислотою. Одержаний розчин містить 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл і є вихідним для виготовлення шкали зразкових розчинів. Шкалу зразкових розчинів готують у мірних колбах на 500 мл (кількість зразкового розчину (мл): 4; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60). Загальний об'єм в колбах доводять до риски 0,5 н розчином оцтової кислоти. Із одержаних зразкових розчинів відбирають по 10 мл у мірні колби на 100 мл. За величиною показника ФЕК-56М будують графік, за яким знаходять вміст P_2O_5 в досліджуваних розчинах.

Розрахунки даних аналізу на вміст P_2O_5 в мг на 100 г ґрунту проводять за формулою:

$$P_2O_5 = 100A/100a_v,$$

де А- концентрація P_2O_5 знайдена за графіком для досліджуваного розчину, мг;

100 в знаменнику – для перерахунку концентрації P_2O_5 на 1 мл;

а- відношення об'єму розчину оцтової кислоти до наважки;

в- розведення аліквоти;

100 в чисельнику – для перерахунку на 100 г ґрунту.

Фосфор є одним із основних елементів живлення , а в ґрунті є часто найбільш дефіцитним елементом для рослин. Визначення вмісту

фосфору у рослинах дозволяє робити висновки про його винесення з ґрунту з урожаєм.

Орієнтовні дані про вміст фосфорної кислоти в рослинах наведено нижче:

Частина рослини	Зернові	Бобові	Цукровий буряк	Картопля
Зерно, корені, бульби	0,7-0,8	1,0	0,3-0,4	0,34-0,35
Солома, гичка, бадилля	0,2-0,35	1,35	0,2-0,7	0,23-0,68

Визначення рухомої фосфорної кислоти в не карбонатних чорноземах методом В. Труога. Із добре перемішаного зразка повітряно сухого ґрунту беруть наважку 1 г і переносять в колбу на 500 мл. Додають 200 мл 0,002 н розчину сульфатної кислоти, у кожному літрі якої розчинено 3 г амоній сульфату. Закривають колбу пробкою і збовтують 30 хв. Фільтрують. 50 мл фільтрату переносять піпеткою в мірну колбу на 100 мл, додають дистильованої води до 90-95 мл. Після збовтування фільтрату з водою, в колбу додають 4 мл сульфат-молібденового розчину та 6 крапель хлориду олова (II), доводять до мітки і знову збовтують. Одночасно готують стандартну шкалу для порівняння. Для цього в 10 мірні колби по 100 мл вливають із бюретки зразковий розчин фосфатів, в кожному мл якого міститься 0,01 мг фосфор (V) оксиду. В першу колбу додають 0,5 мл, в другу -1,0 мл...в десятую-5 мл. Потім усі колби доводять водою до 90 мл. Після перемішування розчинів в кожену колбу додають по 4 мл сульфат молібденового розчину та 6 крапель хлориду олова (II), доводять загальний об'єм до риски і знову добре перемішують. Всі колби із зразковими розчинами ставлять по черзі від першої до десятої на листок білого паперу і проводять порівняння кольорів досліджуваного і зразкового розчинів. Кількість фосфору обчислюють в мг на 100 г ґрунту. Наприклад, колір досліджуваного розчину зійшовся за кольором з 4-ою колбою шкали, в якій міститься 2 мл зразкового розчину, тобто 0,02 мг P_2O_5 . 50 мл фільтрату, взятого для аналізу, відповідає 0,25 г ґрунту:

1г ґрунту – 200 мл;

X –50 мл

X=50/200=0,25 г,

тоді в 100 г ґрунту буде $100(0,02/0,25)=8$ мг P_2O_5 на 100 г ґрунту. Щоб перевести результати на абсолютно сухий ґрунт, їх необхідно помножити на коефіцієнт гігроскопічності.

Визначення рухомої фосфорної кислоти в дерново-підзолистих ґрунтах методом А.Т. Кірсанова. Наважку 5 г повітряно-сухого ґрунту переносять у колбу на 100 мл. Приливають піпеткою 25 мл 0,2 н хлоридної кислоти і збовтують протягом 1 хв. Розчин фільтрують у чисту колбу (фільтрат попередньо необхідно промити тим же розчином хлоридної кислоти для усунення слідів фосфатів). 5 мл фільтрату переносять піпеткою в пробірку, приливають 5 мл молібденового розчину і помішують протягом 20-30 сек. олов'яною паличкою до одержання блакитного кольору, ополіскують дистильованою водою і витирають чистим фільтрувальним папером. Одержаний досліджуваний розчин порівнюють із шкалою зразкових розчинів, в яких відомий вміст фосфорної кислоти в мг P_2O_5 на 100 г ґрунту.

Якщо в досліджуваному розчині інтенсивність кольору буде більша, ніж у колбі №12 із зразковим розчином, то 10 мл фільтрату необхідно розбавити 0,2 н розчином хлоридної кислоти в 5 разів (довести до мітки 50 мл). Із добре перемішаного розчину беруть 5 мл і додають 5 мл молібденового розчину. Перемішують олов'яною паличкою, порівнюють із шкалою зразкових розчинів. Вносять поправку на розведення (результат множать на 5). Інколи при помішуванні олов'яною паличкою досліджуваного розчину з'являється зелене забарвлення, що вказує на малу кількість рухомих фосфатів у ґрунті, а отже на потребу рослин у фосфорних добривах. При цьому порівняння із зразковими розчинами блакитних відтінків не потрібне.

Визначення фосфорної кислоти у рослинах. Принцип методу оснований на визначенні фосфору в золі після спалювання рослинного матеріалу, взаємодії фосфорної кислоти і її солей з молібденово-кислим амонієм у кислому середовищі у присутності відновника – хлористого олова в результаті чого утворюються сполуки, що мають синій колір, інтенсивність якого прямо пропорційна вмісту фосфорної кислоти у розчині.

«Сиру» золу з 3-5 г рослинного матеріалу після охолодження в ексикаторі змочують кількома краплями дистильованої води і розчиняють в 5 мл 25% соляної кислоти. Одержаний розчин через лійку кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки і добре перемішують. Після відстоювання відбирають з колби піпеткою 10 мл розчину і переносять

у мірну колбу на 100 мл. Додають одну краплю фенолфталеїну і нейтралізують розчином аміаку 1% до слабко рожевого кольору. Доводять дистильованою водою до мітки і старанно перемішують. Цей розчин стане вихідним для визначення вмісту фосфору в рослинному матеріалі.

За методом Левицького із колби відбирають 1-10 мл досліджуваного розчину і переносять у мірну колбу на 100 мл, додають 75-85 мл хлориду олова (II), доводять водою до мітки і перемішують. Фотометрують розчин у кюветах на 20 мм червоним світловим фільтром в інтервалі від 5 до 15 хвилин після додавання хлористого олова. Одночасно готують стандартні розчини фосфатів (0,1 мл P_2O_5 на 1 мл води), різні аліквоти яких наливають у колби на 100 мл:

№ колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм стандартного розчину, мл	1	2	4	6	8	10	12	14	16
Вміст P_2O_5 , мг/100 мл	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12	0,14	0,16
Покази ФЕК	0,1	0,155	0,21	0,27	0,325	0,38	0,44	0,50	0,555

Визначають вміст P_2O_5 ($100 \cdot 0,01/20=0,05$ мг, що відповідає 0,05 % оксиду) і будують графік залежності «оптична густина (покази ФЕК) – вміст P_2O_5 , %». Знаходять за калібрувальним графіком вміст P_2O_5 в досліджуваному матеріалі, перераховують на вміст сухої речовини, використовуючи коефіцієнти гігроскопічності рослинної маси, яка була взята для аналізу.

Одними із поширених антропогенних забруднювачів ґрунтів є фосфати. Їх гранично допустима кількість 200 мг P_2O_5 на 1 кг. Наважку 2 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту вносять у колбу на 100 мл, змочують 3 мл води, додають 10 мл концентрованої сірчаної кислоти і залишають на 60 хв. Додають 5-6 краплин 30% хлорної кислоти, вставляють у горло колби лійку і нагрівають на електроплитці 5-7 хв. Для розкладу органічних сполук. Якщо за цей час розчин не знебарвлюється, то додають ще 1-2 краплини хлорної кислоти і знову нагрівають. Після знебарвлення розчину його нагрівають ще протягом 15-20 хв. Додають 30-40 мл дистильованої води і фільтрують через подвійний паперовий фільтр у мірну колбу на 250 мл. Осад на фільтрі тричі промивають розведеною соляною кислотою (1-2 краплини концентрованої кислоти на 1 л води), додають до фільтрату 5-10 мл

концентрованої соляної кислоти і доводять об'єм до rischi дистильованою водою. В аліквоті цього розчину визначають вміст фосфат-іонів фотометричним методом у вигляді фосфоромолібденової сині. Вміст фосфатів визначають за формулою:

$$P_2O_5 = \%P_2O_5 \cdot 10000.$$

Дослід 1. Змочити водою або нагріти платиновий дріт і занурити його у порошок фосфату. Дріт ввести в окисне полум'я і нагрівати доки не утвориться прозора безбарвна кулька. Для отримання перлу діаметром 2-3 мм операцію повторюють 2-3 рази. Отриманий перл нагрівають і торкаються ним зерна мінералу, виданого лаборантом, продовжити нагрівання в окисному полум'ї до отримання стійкого забарвлення по усьому об'єму перла. Забарвлення перла буде характеризувати хімічний елемент в найвищому ступені окиснення (забарвлення перлів марганцю – фіолетовий; міді - блакитний; заліза – світло-жовтий; хрому – зелений; нікелю - жовтогарячий; кобальту – синій).

Дослід 2. У три пробірки налейте по 3-4 краплі розчину нормального ортофосфату, гідроортофосфату і дигідрофосфату натрію. До перших двох розчинів додайте 1-2 краплі фенолфталеїну, до третього- стільки ж лакмусу. Встановіть реакцію середовища. Результати дослідів разом з розрахунковими даними оформити у вигляді таблиці:

Іон, який визначає гідроліз	K_6 (функція основи)	K_d (функція кислоти)	Висновки	Реакція середовища, визначена допомогою індикатора
PO_4^{3-}	$K_6 = K_w / K_3$			
HPO_4^{2-}	$K_6 = K_w / K_2$	$K_d = K_3$		
$H_2PO_4^-$	$K_6 = K_w / K_1$	$K_d = K_2$		

Дослід 3. До 3-4 краплин розчину хлориду або сульфату заліза (III) додати 2-3 краплини розчину роданіду калію. Після додавання декількох крапель розчину, який містить фосфат-іон, червоне забарвлення розчину зникає завдяки переходу роданіду заліза (III) у малорозчинний фосфат, який має слабе жовте забарвлення. Запишіть молекулярне і іонні реакції, які супроводжують цей перехід.

Дослід 4. Зібрати на різних ділянках поля по 1-15 рослин. Відібрати для аналізу стебла і черешки листків. Видалити змоченою у

воді ватою бруд. Гострим лезом скальпелю зрізати поперечні шматочки рослин товщиною 2 мм і розкласти на шматочки фільтрувального паперу. Послідовно нанести краплі молібденово кислого амонію, бензидину, оцтовокислого натрію. Якщо в тканинах є фосфати, препарат забарвлюється у синій колір. Інтенсивність його порівнюють з відповідною кольоровою шкалою, за якою визначають вміст фосфатів у рослині.

4.2. Визначення нітрогенмістких сполук

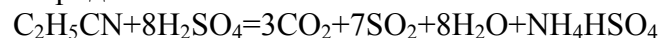
Визначення загального азоту та азоту органічних сполук. У матеріальному балансі природних вод враховують співвідношення між різними формами сполук азоту і за основу в цих розрахунках приймають загальну кількість усіх речовин, до складу яких входить азот. Вона має назву «загальний азот» і виражається в мг N/л проби води. Якщо загальний азот не може бути визначений у день відбору проби, то її консервують додаванням 1 мл концентрованої сульфатної кислоти або 2-4 мл хлороформу на 1 л проби.

Азот органічних сполук поверхневих та стічних вод визначають у вигляді аміаку після їх розкладу методом К'ельдаля. Спочатку при pH 7,4 відганяють аміак. Потім залишок нагрівають з сумішшю сульфатної кислоти та сульфату калію в присутності каталізатора $HgSO_4$. При цьому азот органічних сполук переходить у гідросульфат амонію за схемою:

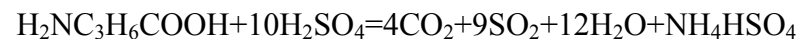
аміди



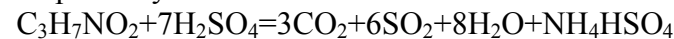
нітриди



амінокислоти



нітрсполуки



Після створення лужного середовища утворюється аміак, який відганяють і визначають титриметричним або фотометричним методом.

В колбу К'ельдаля вносять пробу води об'ємом від 25 до 100 мл відповідно до передбачуваного вмісту азоту: 100 мл для 25 мг/л; 50 мл- від 5 до 50 мг/л; 25-від 50 до 100 мл. Приливають 5 мл сульфатної кислоти (1:3) і додають приблизно 0,5 г порошку заліза. Суміш нагрівають на водяній бані до майже повного розчинення заліза. Після охолодження додають 50 мл розчину для мінералізації (134 г K_2SO_4 , 200

мл концентрованої K_2SO_4 і 2 г HgO в 1 л води) і кип'ятять протягом 20-30 хв. Залишок у колбі розбавляють бідистилятом приблизно до 300 мл, додають кілька краплин фенолфталеїну і нейтралізують розчином, що містить 500 г натрій гідроксиду та 25 г $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ в 1 л води, до створення лужного середовища. Колбу приєднують до перегінного апарата і відганяють приблизно 200 мл розчину у приймач з 25 мл сульфатної кислоти. Молярна-еквівалентна концентрація сульфатної кислоти дорівнює 0,02 моль/л. Далі дистилят титрують 0,02 моль/л лугу з індикатором метиловим червоним. Паралельно визначають кількість натрій гідроксиду, яка витрачається на титрування 25 мл сульфатної кислоти у приймачі.

Вміст «загального азоту» обчислюють за формулою:

$$C_x = (v_1 - v_2) C \times M \times 0,78 \times 1000 / v,$$

де $v_{1,2}$ – об'єм розчину натрій гідроксиду, який був витрачений на титрування 25 мл розчину сульфатної кислоти і дистиляту відповідно, мл;

v – об'єм проби води, мл;

C – концентрація сульфатної кислоти, моль/л;

M – молярна маса еквівалента NH_4^+ ;

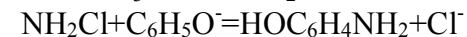
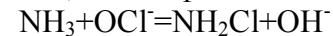
0,78 – коефіцієнт перерахунку NH_4^+ на N.

В колбу К'ельдаля вносять, залежно від очікуваного вмісті азоту, 25-100 мл проби води і розбавляють бідистилятом приблизно до 300 мл. Якщо проба має кислу реакцію, її нейтралізують розчином лугу до $pH=7$ за індикаторним папірцем. Додають 10-25 мл фосфатного буферного розчину (розчиняють 14,3 г безводного KH_2PO_4 та 68,8 г безводного KH_2PO_4 , у дистильованій воді і розбавляють до 1 л; значення $pH=7,4$ коректують за допомогою розчинів KOH або HCl) і відганяють приблизно 200 мл, збираючи дистилят в колбу з сульфатною кислотою. В цьому дистиляті можна визначати іони амонію. Залишок у колбі К'ельдаля охолоджують, після чого проводять мінералізацію органічних сполук і визначення іону амонію. На відміну від методики визначення загального азоту, при визначенні азоту органічного іони NO_2^- та NO_3^- не відновлюються.

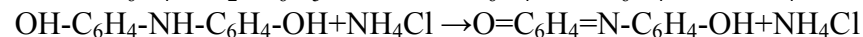
Визначення аміаку та солей амонію. Для визначення загальної кількості аміаку у формі амонійного азоту використовують фотометричні та титриметричні методи аналізу. При концентрації аміаку понад 10 мг/л використовують титриметричний метод визначення з попереднім відгоном аміаку у розчин борної або сульфатної кислоти певної концентрації. Однак підчас відгону із сильно

лужних розчинів можливий гідроліз деяких азотмістких органічних сполук також з утворенням аміаку. Тому відгін слід проводити із слабо лужного середовища. Відгін аміаку також необхідно проводити, якщо вода каламутна або містить забарвлені речовини. Серед фотометричних методів, які застосовуються для визначення аміаку, найбільш селективним є гіпохлоритний метод. Якщо воду не аналізують одразу після відбору проб, то їх консервують, додаючи 1 мл концентрованої сульфатної кислоти або 2-4 мл хлороформу на 1 л проби.

Фотометричний фенол-гіпохлоритний метод. У результаті взаємодії аміаку з гіпохлорит-іонами у лужному середовищі при $pH=13$ утворюється моно хлорамін, який з фенолятом утворює п-амінофенол:



п-амінофенол реагує з другою молекулою фенолу, утворюючи спочатку 4,4-дигідроксидифеніламін, а потім барвник індофенол, який у лужному середовищі забарвлений у синій колір:



Додавання у розчин нітропрусиду натрію прискорює реакцію і збільшує чутливість методу внаслідок того, що він вступає в реакцію з пара амінофенолом з утворенням продукту, який також має синій колір:



↓



В результаті цієї реакції кожен атом амонійного азоту входить до складу органічної молекули барвника. Як каталізатор і стабілізуючий агент в реакційну суміш вводять сіль Мангану (II).

Визначенню аміаку заважають сірководень і сульфіді. Їх вилучають підкисленням проби води до $pH=3$ і продуванням повітря до зникнення запаху сірководню. Заважають також відновники, які реагують з гіпохлоритом (ціаніди, роданіди), велика лужність проби (понад 500 ммоль-екв./л), велика кислотність (понад 100 ммоль-екв./л) і речовини, які викликають каламутність або забарвлення води. В таких випадках необхідний попередній відгін аміаку.

При визначенні аміаку використовують бідистилят. Відбирають 10 мл або інший об'єм проби води, який містить до 0,06 мг іонів амонію, і переносять у мірну колбу на 50 мл. Додають послідовно одну краплю 0,07% розчину магній сульфату, 1 мл фенольного реагенту (в 100 мл дистильованої води розчиняють 5 г свіжоперегнаного фенолу, 25 мл

нітроприсиду натрію та 0,1 г саліцилової кислоти) і перемішують. Потім приливають 0,5 мл 3% розчину гіпохлоритного реактиву, доводять до мітки і енергійно перемішують протягом 2 хв. Дають постояти 4 год. для розвитку забарвлення і вимірюють оптичну густину по відношенню до холостого розчину у кюветі з товщиною шару 1 см при $\lambda=625$ нм.

Концентрацію іонів амонію знаходять за градуовальник графіком, враховуючи розбавлення розчинів. Для побудови градуовального графіка у мірні колби на 50 мл наливають 1...10 та 12 мл робочого розчину амоній хлориду (14,86 мг/л NH_4Cl , тобто 5 мг/л NH_4^+). Вміст іонів NH_4^+ в одержаних розчинах становить 0,005...0,06 мг. Ці розчини обробляють як описано вище, і за результатами виміру оптичної густини будують градуовальник графік.

Концентрацію NH_4^+ (мг/л (C_x) або екв./л(C_y)) визначають за формулами:

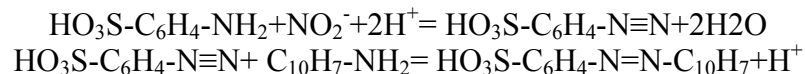
$$C_x=1000a/v, C_y=1000a/Mv,$$

де а- кількість іонів NH_4^+ , що знайдена за градуовальник графіком, мг;
v-об'єм проби, мл;

М- молярна маса еквівалента NH_4^+ .

Фотометричне визначення нітритів. Нітрити визначають фотометричним методом з реактивом Гріса, який являє суміш сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну. Нітрити є нестійкими сполуками, тому їх необхідно визначати одразу після відбору проб води. Якщо це неможливо, пробу консервують додаванням 1мл концентрованої сірчаної кислоти або 2-4 мл хлороформу на 1 л відібраної проби. Можна також охолоджувати пробу води до 3-4°C

Результати аналізу виражають у мг/л або ммол-екв./л нітрит-іонів. У кислому розчині нітрити взаємодіють з первинними амінами з утворенням солей діазонію. При подальшому їх сполученні з ароматичними сполуками, що містять аміни та гідроксогрупи, утворюється азобарвник, концентрацію якого визначають фотометрично. Для визначення нітрит-іонів у водах запропоновано метод, який ґрунтується на діазотуванні сульфанілової кислоти присутніми у пробах води нітритами і взаємодії утвореної солі діазонію з 1-нафтиламіном, що спричиняє утворення червоно-фіолетового барвника:



Чутливість визначення становить 0,002 мг NO_2 /л. Визначенню нітритів заважають завислі речовини та каламутність води, тому проби перед аналізом фільтрують. При необхідності проби освітлюють за допомогою гідроксиду алюмінію. Для цього до 100 мл проби води додають 0,5г активного вугілля, 1мл 12,5% розчину $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і аміак до рН 5,8. Після збовтування тверда фаза випадає в осад і після повного освітлення розчину його фільтрують через фільтр «синя стрічка». Для визначення відбирають частину фільтрату. Заважають сильні окислювачі та відновники. Залізо (III), ртуть (II), срібло, вісмут, свинець, золото (III), хлороплатинати та метаванадати в умовах визначення випадають в осад. Іони міді (II) знижують результати аналізу внаслідок каталітичної дії на розклад діазотованої сульфанілової кислоти. Для забарвлених вод необхідно проводити холостий дослід, в якому до окремої проби води приливають тільки розчин сульфанілової кислоти. Отримане значення оптичної густини віднімають від оптичної густини досліджуваної проби.

У мірну колбу на 100 мл відбирають 50 мл або інший об'єм профільтрованої проби води, яка містить до 6 мг NO_2 додають 1мл сульфанілової кислоти (0,6% розчин у 4,4 моль/л оцтовій кислоті) і ретельно перемішують. Через 5 хв. додають 1 мл розчину α -нафтиламіну (0,6% розчин у 4,4 моль/л оцтовій кислоті). Розчин перемішують, доводять водою до мітки, знову перемішують і вимірюють його оптичну густину при 520 нм. За допомогою градуовального графіка знаходять вміст нітрит-іонів. Для побудови цього графіка готують серію із 6-8 стандартних розчинів з вмістом нітрит-іонів у межах 0-6,0 мг і діють як зазначено вище. Концентрацію нітрит-іонів, мг/л (C_x) або ммоль-екв./л (C_y), обчислюють за формулами:

$$C_x=1000a/v; C_y=1000a/Mv,$$

де а-кількість нітрит-іонів, що знайдена за градуовальник графіком,мг;
v-об'єм проби, мл;

М - молярна маса еквівалентна нітрит-іону, $M(\text{NO}_2)=46,00$.

Фотометричне визначення нітратів. У результаті взаємодії нітрат-іонів з фенолдисульфоною кислотою утворюється сполука жовтого кольору. Цим методом можна визначити від 0,5 до 50 мг NO_3^- в 1л води. Концентрація хлоридів не повинна перевищувати 10 мг/л. Зменшити їх концентрацію можна розбавленням проби. Впливу хлоридів позбуваються також їх осадженням за допомогою розчину сульфату срібла. Якщо вміст нітритів перевищує 0,7 мг/л, то результати аналізу завищені. Забарвлених сполук не повинно бути.

До 100 мл проби води додають еквівалентну кількість сульфату срібла (4,4 г Ag_2SO_4 розчиняють в 1л води; 1мл відповідає 1мг Cl^-). Осад хлориду срібла відфільтровують або відділяють центрифугуванням після попереднього нагрівання суміші.

До 150 мл проби води додають 3 мл суспензії гідроксиду алюмінію (125 г алюмокалієвого або алюмоамонійного галуна розчиняють в 1л води, нагрівають до 60 °С і додають 55 мл концентрованого розчину аміаку при перемішуванні; після відстоювання протягом 1 год. осад переносять у велику склянку і промивають декантацією до відсутності вільного аміаку та іонів Cl^- , NO_3^- , NO_2^- . Ретельно перемішують, залишають на кілька хвилин і фільтрують. Перші порції фільтрату відкидають.

До 100 мл проби води додають 1мл 0,5 моль/л сірчаної кислоти і перемішують. Далі по краплях приливають 0,02 моль/л розчин KMnO_4 в такій кількості, щоб рожеве забарвлення не зникало протягом 15 хв. При цьому нітрити окислюються до нітратів. Після визначення нітритів їх вміст віднімають від одержаної кількості нітратів.

Прозору безбарвну пробу води об'ємом 100 мл, в якій міститься не більше 5 мг NO_3^- нейтралізують до рН=7, переносять у фарфорову чашку і випаровують на водяній бані досуха. До залишку додають 2,0 мл фенолдисульфонової кислоти (розчиняють 25 г фенолу у 150 мл концентрованої сірчаної кислоти, додають 75 мл олеуму, перемішують і нагрівають із зворотним холодильником на киплячій водяній бані протягом 2 годин) і розмішують скляною паличкою до повного розчинення. Приливають 20 мл дистильованої води і 6-7 мл концентрованого розчину аміаку або 5-6 мл 12 моль/л розчину гідроксиду калію. Якщо при цьому утворюється осад гідроксидів металів, їх відфільтровують або розчиняють, додаючи по краплях амонійний розчин комплексону III (розтирають 50 г комплексону III з 20 мл дистильованої води і розчиняють у 50 мл концентрованого розчину аміаку). Фільтрат або прозорий розчин переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при 410 нм. За допомогою градуовального графіка знаходять вміст нітрат-іонів. Для побудови градуовального графіка готують серію із 6-8 стандартних розчинів об'ємом по 10 мл з вмістом нітратів у межах 0-3 мг NO_3^- і чинять як зазначено вище. Концентрація нітрат-іонів мг/л (C_x) або ммоль-екв./л (C_y) обчислюють за формулами, записаними для нітрит-іонів ($M(\text{NO}_3^-)=62,00$).

Визначення аміаку. Аміак хемосорбують розчином сірчаної кислоти і визначають реактивом Неслера. Чутливість методу становить 0,005 мг у пробі повітря

Повітря об'ємом 2-3 дм³ аспірують з швидкістю 1дм³/хв. крізь два поглинальні прилади, в яких міститься по 10 мл 0,005 моль/л розчину сірчаної кислоти. Розчин з поглинальних приладів переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять об'єм дистильованою водою до риски і визначають концентрацію іонів амонію з реактивом Неслера без перегону. Додавати розчин комплексону III або сегнетової солі для маскування іонів металів немає потреби. Концентрацію аміаку (X , мг/м³) обчислюють за формулою:

$$X=0,94444 \times 1000a/v_0,$$

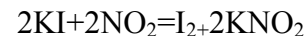
де a -кількість NH_4^+ , знайдена за градуовальник графіком, мг;

v_0 -об'єм повітря, доведений до нормальних умов, дм³;

0,944-коефіцієнт перерахунку NH_4^+ на NH_3

Якщо вміст іонів амонію у 50 мл розчину занадто великий і оптична густина розчину після додавання реактиву Неслера виходить за межі градуовального графіка, то для аналізу відбирають аліквоту і враховують це при розрахунку X .

Визначення діоксиду азоту. Діоксид азоту вловлюють розчином йодиду калію:



Кількість утворених нітрит-іонів визначають фотометрично за реакцією утворення азобарвника з реактивом Грісса. Чутливість методу становить 2 мг $\text{N}_2\text{O}_5/\text{м}^3$.

1-2 дм³ повітря аспірують із швидкістю 5 дм³/год. крізь два послідовно з'єднані поглинальні прилади, які містять по 10 мл 8% розчину KI. Для аналізу відбирають з кожного приладу по 5 мл розчину і доводять загальний об'єм розчину дистильованою водою до 50 мл в мірній колбі. Перед вимірюванням оптичної густини додають 0,5 мл 0,01 моль/л розчину Na_2SO_3 для відновлення йоду. Результати аналізу двох розчинів підсумовують. Градуовальний графік будують з використанням стандартного розчину NaNO_2 з концентрацією 0,1 мг $\text{NO}_2/\text{мг}$ (0,015 г нітриту натрію розчиняють у 100 мл дистильованої води в мірній колбі). Подальшим розбавленням готують розчини з концентрацією NO_2^- 0,01 і 0,001 мг/мл. Концентрацію NO_2 у повітрі виражають, перераховуючи на $\text{N}_2\text{O}_5(X)$ в мг/м³. Розрахунок проводять за формулою:

$$X=1000 \times 1,17av/v_1v_0,$$

де а-кількість NO_2 знайдена за градувальник графіком, мг;
v-загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;
 v_1 -об'єм аліквоти, відібраний для аналізу, мл;
 v_0 -об'єм повітря, приведений до нормальних умов, дм^3 ;
1,17-коефіцієнт перерахунку NO_2 на N_2O_5

Дослід 1. В суху пробірку, закріплену вертикально в штативі, помістіть 2-3 мікрошпателя амоній нітрату і нагрійте. Як тільки почнеться розклад речовини, припиніть нагрівання пробірки і внесіть в неї тонку тліючу дерев'яну паличку. Що спостерігаєте? Запишіть рівняння реакції.

Дослід 2. Помістіть в пробірку з газовідвідною трубкою 3-4 шматочки тонкого мідного дроту, 4-6 крапель розбавленої сірчаної кислоти ($\rho=1,2$), вміст нагрійте. Частину утвореного газу зберіть у пробірку над водою, заповніть її газом приблизно на $\frac{3}{4}$ об'єму, іншу частину пропустіть в пробірку з 5-6 краплями розчину Ферум (II) сульфату. Як змінюється забарвлення розчину солі при поглинанні ним оксиду азоту? Зверніть увагу на зміну забарвлення розчину при нагріванні. Запишіть рівняння реакції утворення і розкладу комплексної сполуки. Пробірку, заповнену оксидом азоту, закрийте пальцем, достаньте із ванни, переверніть отвором вверху і, помістивши на фоні білого паперу, заберіть палець. Що спостерігаєте?

Дослід 3. До 2-3 крапель 2 Н розчину натрій нітриту додайте по краплям розчин сірчаної кислоти такої ж концентрації. Зверніть увагу на забарвлення розчину, особливо добре помітне на білому фоні, і на виділення газу. Яка проміжна сполука утворюється? Напишіть рівняння реакції

Дослід 4. До 2-3 крапель бромної води додайте кілька крапель розчину натрій нітриту. Що відбувається?

Дослід 5. Налийте в пробірку 3-4 краплини концентрованої нітратної кислоти і додайте потрібний об'єм концентрованої хлоридної кислоти. Суміш нагрійте і помістіть біля отвору пробірки шматочок фільтрувального паперу, змоченого розчином йодиду калію. Що спостерігаєте? Запишіть рівняння реакції

Дослід 6. Помістіть у пробірку маленький шматочок олова, додайте 5-6 крапель концентрованої азотної кислоти і прокип'ятіть. Що являє собою осад? Яке його забарвлення? Запишіть рівняння реакції.

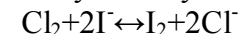
Лабораторна робота №5

Визначення галогенмістких сполук

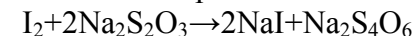
Вміст «активного хлору» визначають у питній воді після її дезинфекції і в стічних водах, які підлягають хлоруванню, а також у деяких стічних водах, які забруднені хлором. У поверхневих водах хлор визначають у місцях, які розташовані нижче від місця скидання стічних вод. Поняття «активний хлор» включає не тільки розчинені у воді молекули хлору. До нього належить також діоксид хлору, хлораміни, органічні хлораміни, гіпохлорити, тобто багато хлорвмісних речовин, які можна визначити йодометричним методом. У практиці аналізу хлораміни та інші сполуки хлору позначають терміном «активний зв'язаний хлор», а молекулярний хлор і гіпохлорити як «активний вільний хлор».

Титриметричне визначення хлору у воді. Для аналізу вод, у яких міститься 0,1 мг і більше «активного хлору» в 1л води застосовують титриметричний йодометричний метод. Проби води для визначення «активного хлору» не консервують і аналіз проводять відразу після пробовідбору. Результати аналізу виражають у міліграмах Cl_2 в 1л води:

Хлор виділяє йод з розчину йодиду:



Йод, який виділяється, титрують розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю як індикатора:



З використанням 0,01 моль/л робочого розчину тіосульфату натрію можна визначити 0,05 мг і більше «активного хлору» у пробі води об'ємом 500 мл.

Титриметричному визначенню хлору у питних або поверхневих водах з невеликою концентрацією органічних речовин не заважають нітрити, іони мангану і заліза, якщо титрувати в середовищі розбавленої оцтової кислоти. При наявності великої кількості органічних речовин цей метод не дає правильних результатів.

Відбирають 1000 мл проби води при концентрації «активного хлору» 1мг/л і менше і 500 мл при концентрації від 1 до 10 мг/л так, щоб витрата тіосульфату натрію на титрування не перевищувала 20 мл. До проби води додають 5 мл льодяної оцтової кислоти і приблизно 1 г твердого йодиду калію. Титрування проводять на білому фоні робочим розчином тіосульфату натрію з концентрацією 0,01 моль-екв./л до появи світло-жовтого кольору розчину. Потім приливають 1 мл 0,5%

розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення. Таким же чином знаходять витрату реактиву у холостому досліді з дистильованою водою. Визначення не можна проводити на прямому сонячному світлі.

Концентрацію «активного хлору», мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000(V_1 - V_2)CM/V,$$

де v_1 - об'єм робочого розчину тіосульфату натрію, який витрачено на титрування проби води, мл;

v_2 - об'єм тіосульфату натрію, який витрачено на титрування холостого розчину, мл;

v - об'єм проби води, мл;

C -концентрація тіосульфату натрію, моль-екв./л;

M -молекулярна маса еквівалентна хлору, $M(1/2Cl_2)=35,45$.

Визначення вмісту хлору у повітрі. Метод аналізу полягає у витісненні хлором еквівалентної кількості йоду з розчину KI і фотометричному визначенні йоду за реакцією з диметил-п-фенілендіаміном. Чутливість методу становить 0,5 мкг хлору в пробі повітря.

2-3 дм³ повітря аспірують із швидкістю 0,5 дм³/хв. крізь поглинальний прилад, в якому міститься 10 мл 1% розчину KI . В прилад вносять 1мл 1% етанольного розчину диметил-п-фенілендіаміну і через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda=536$ нм в кюветі з товщиною шару 20 см.

Вміст хлору в пробі знаходять за градувальник графіком для побудови якого в мірні циліндри на 10 мл вносять 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 та 10,0 мл стандартного розчину йоду з концентрацією 0,005 мг/мл, доводять об'єм до 10 мл 1% розчином KI , додають по 1мл розчину реагенту і вимірюють оптичну густину розчинів. Вміст хлору в розчинах для побудови градувального графіка, перерахований з вмісту йоду, становить відповідно 0; 0,7; 1,4; 2,8; 4,2; 5,6; 8,4; 11,2 та 14,0 мкг. Концентрацію хлору X в мг/м³ обчислюють за формулою:

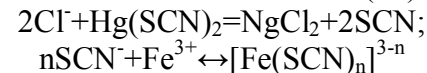
$$X = a/v_0,$$

де a -кількість хлору, знайдена за градувальник графіком, мкг;

v_0 - об'єм повітря, доведений до нормальних умов, дм³

Хлороводень поглинають дистильованою водою, після чого іони Cl^- визначають фотометрично за реакцією з тіоціанатом ртуті (II) та іонами Fe^{3+} . Визначення ґрунтується на тому, що при взаємодії

малорозчинного у воді тіоціанату ртуті (II) з іонами Cl^- утворюється стійка комплексна сполука $HgCl_2$ і в розчин виділяється еквівалентна кількість іонів SCN^- , які реагують з іонами Fe^{3+} , утворюючи забарвлені у червоний колір тіоціанатні комплекси заліза (III):



Концентрація забарвлених комплексів пропорційна концентрації іонів SCN^- , яка є еквівалентною концентрації іонів Cl^- у досліджуваному розчині. Чутливість методу становить 5 мкг HCl у пробі повітря. 4-5 дм³ повітря аспірують з швидкістю 50 дм³/год. крізь два поглинальні прилади з пористими скляними пластинками, в яких міститься по 10 мл дистильованої води. Відбирають в окремі пробірки по 5 мл розчину з кожного поглинального приладу, додають по 0,5 мл залізо амонійних галунів (61 г $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ розчиняють у 100 мл дистильованої води, додають 310 мл концентрованої азотної кислоти, фільтрують через лійку з скляною пластинкою №4 і доводять об'єм в мірній колбі до 500 мл), по 0,4 мл 0,2% етанольного розчину $Hg(SCN)_2$ і перемішують. Через 10 хвилин вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda=480$ нм в кюветі з товщиною шару 1см.

Вміст хлорид-іонів знаходять за градувальник графіком, для побудови якого в серію пробірок вносять 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 і 5,0 мл стандартного розчину соляної кислоти з концентрацією 10 мкг HCl /мл додають дистильовану воду до 5 мл і далі діють відповідно до методики аналізу.

Концентрацію хлороводню X в мг/м³ обчислюють за формулою:

$$X = av/v_1v_0,$$

де a - кількість HCl , знайдена за градувальним графіком, мкг;

v -загальний об'єм розчину, мг;

v_1 - об'єм аліквоти, відібраний для аналізу, мл;

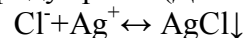
v_0 - об'єм повітря, доведений до нормальних умов, дм³

Результати аналізу розчинів у двох поглинальних приладах підсумовують.

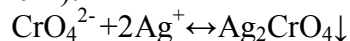
Хлориди є неодмінною складовою більшості природних вод. Значні надходження хлоридів геологічного походження у поверхневі води - це рідкісне явище, тому збільшення їх концентрації є показником забруднення води побутовими та деякими промисловими стічними водами. Хлориди визначають у поверхневих водах аргентометричним методом Мора або Фольгарда, чи меркуриметричним методом з

використанням дифенілкарбазону як індикатора. Результати виражають у мілімолях еквівалентів або в міліграмах хлоридів в 1л води.

Визначення хлоридів методом Мора. Титриметричне визначення хлоридів аргентометричним методом Мора ґрунтується на утворенні в нейтральному або слабо лужному середовищі (рН=7-10) малорозчинного осаду хлориду срібла ($DP=1,78 \times 10^{-10}$):



Для встановлення кінця титрування як індикатор використовують хромат калію, який з надлишком іонів срібла утворює червоний осад-хромат срібла ($DP=1,1 \cdot 10^{-12}$):



Можливість титриметричного визначення хлоридів у присутності хромат-іонів пояснюється тим, що осад хлориду срібла менш розчинний, ніж осад хромату срібла:

$$C_{AgCl} = [Ag^+] = \sqrt{1,78 \times 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$C_{Ag_2CrO_4} = [CrO_4^{2-}] = \sqrt[3]{1,1 \times 10^{-12}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Виходячи з наведених даних видно, що при додаванні іонів Ag^+ до розчину, в якому є іони Cl^- та CrO_4^{2-} , спочатку утворюється менш розчинний осад $AgCl$. Після його повного осадження, тобто коли рівноважна концентрація іонів срібла у насиченому розчині стає рівною $[Ag^+] \approx 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, утворюється більш розчинний червоний осад Ag_2CrO_4 . Очевидно, що для утворення хромату срібла потрібна така концентрація хромат-іонів, щоб у присутності $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л іонів Ag^+ було досягнуто добуток розчинності осаду Ag_2CrO_4 :

$$[CrO_4^{2-}] = DP(Ag_2CrO_4) / [Ag^+]^2 = 10^{-12} / (10^{-5})^2 \approx 0,01 \text{ моль/л}$$

Таким чином, для чіткого фіксування точки еквівалентності концентрація хромату калію у розчині, який титрують повинна становити приблизно 0,01 моль/л. Метод Мора застосовується для визначення хлоридів у воді при концентрації понад 2 мг/л. Без додаткового розбавлення можна титрувати проби води з концентрацією хлоридів до 400 мг/л. Залежно від концентрації хлоридів пробу титрують 0,1; 0,05 або 0,02 моль/л робочими розчинами нітрату срібла. Титруванням розчином нітрату срібла визначають також броміди, йодиди та ціаніди; останні розкладають пероксидом водню в лужному середовищі. Визначенню хлоридів заважають сульфіти, сульфідні та тіосульфідні, які можна розкласти пероксидом водню у лужному середовищі. Фосфат-іони заважають при концентрації понад 25 мг/л.

Іони заліза при концентрації понад 10 мг/л заважають точному встановленню точки еквівалентності.

Для аналізу вибирають 100 мл природної води або меншу кількість, доводячи її об'єм бідистилатором до 100 мл. Кислі або лужні проби нейтралізують їдким натром з концентрацією приблизно 1 моль/л або сірчаною кислотою з концентрацією приблизно 0,5 моль/л по фенолфталеїну так, щоб після нейтралізації розчин був безбарвним. Проби з рН= 7-10 не потребують попередньої підготовки. Доводять 1мл 1моль/л розчину хромату калію і титрують розчином нітрату срібла з відповідною концентрацією (0,1; 0,05 або 0,02 моль/л) до зміни кольору від лимонно-жовтого до оранжевого. Паралельно проводять холостий дослід з таким же об'ємом бідистилату. Концентрацію хлорид-іонів, мг/л (C_x) або ммоль-екв./л (C_y), обчислюють за формулами:

$$C_x = 1000(V_1 - V_0)CM/V; \quad C_y = 1000(V_1 - V_0)C/V$$

де V_1 і V_0 - об'єми робочого розчину нітрату срібла, витрачені на титрування відповідно проби та холостого розчину, мг;

C -концентрація робочого розчину $AgNO_3$, моль/л;

V -об'єм проби, мг; молярна маса еквівалентна Cl^- ; $M(Cl^-)=35,45$

Визначення фторидів у природних водах. Для визначення фторидів у природних водах застосовують фотометричний метод з цирконій-алізариновим лаком або потенціометричний метод з фторидселективним електродом. Проби відбирають у бутлі зі спеціального скла або у поліетиленові ємності і воду не консервують. Результати аналізу виражають у мг F/л

При взаємодії фтори-іонів з іонами цирконію (IV) утворюються безбарвні фторидні комплекси. Стійкість фторидних комплексів вища ніж комплексів цирконію (IV) з забарвленими органічними сполуками, наприклад, з алізаринсульфонатом. Тому при взаємодії фторид-іонів з забарвленим цирконій-алізариновим комплексом інтенсивність забарвлення зменшується адекватно концентрації фториду. Чутливість методу дорівнює 0,5 мг/лF.

Визначенню фторидів заважає хлор, який видаляють додаванням 0,05 мл 0,5% розчину арсенату натрію на кожні 0,1мг хлору. Якщо проби каламутні або забарвлені і містять велику кількість органічних сполук, то фторид-іони спочатку виділяють перегонкою у вигляді HF.

При визначенні 1мг фторидів в 1л проби виникає похибка, яка становить $\pm 0,1$ мг/л при наявності в цій пробі 1800 мг хлоридів, 0,20 мг алюмінію, 400 мг сульфатів, 5 мг фосфатів, 1,1 мг гексаметафосфатів або 2 мг заліза (III). Для внесення поправок в одержані результати

необхідно врахувати вплив відповідного інградієнта, що досягається його введенням до стандартного розчину при побудові градувального графіка.

До 100 мл проби води або меншого об'єму, розбавленого дистильованою водою до 100 мл, в якій міститься до 2,5 мг фторид-іонів, додають 5 мл 0,075% розчину алізаринового червоного С і 5 мл розчину хлориду цирконілу, перемішують розчин і залишають на 1 годину. Вимірюють оптичну густину розчину в інтервалі 520-550 нм і по градувальному графіку визначають вміст фторидів.

Для побудови градувального графіка у мірні колби на 100 мл вносять різні об'єми стандартного розчину фториду натрію (0,005 мг F/мл), які відповідають межі вмісту фтори-іону 0-2,5 мг. Далі діють як описано вище.

Концентрацію фторид-іонів, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a/v_0,$$

де а-кількість фторидів, знайдена за градувальним графіком, мг;

v-об'єм проби води, мл

Визначення іонів фтору дуже важливе при аналізі питної води. Оптимальний вміст фторид-іонів у питній воді становить ≈ 1 мг/л. Аналіз на Флуориди можна здійснювати за допомогою фторидселективного електрода, який також можна використовувати для визначення фториду в різних природних, стічних та морських водах, ґрунтах, рослинних матеріалах, у повітрі тощо.

Електрод виявляє селективну електродну функцію по відношенню до фторид-іонів в широких межах зміни їх активності (від $1 \cdot 10^{-7}$ до 1 моль/л).

Фторидний електрод має форму циліндра і складається з корпусу, іоноселективної мембрани і внутрішнього хлорсрібного електрода порівняння. Мембраною у фторидселективному електроді служить тонка дискова пластина (завтовшки 2 мм) монокристалу фториду лантану з добавкою солей європію для збільшення електропровідності. Внутрішній простір електрода заповнений розчином по 0,1 моль/л NaF та NaCl, в який занурено електролітичний ключ контактного хлорсрібного електрода, що закінчується штекером для приєднання до вимірювального приладу.

Селективність по відношенню до фториду у мембрани з фториду лантану така, що навіть 1000 кратний надлишок іонів галогенів, а також сульфат-, нітрат-, фосфат-, борат-, гідрокарбонат-іонів не впливає на електродну функцію електрода. Однак деякі іони можуть впливати на

величину електродного потенціалу внаслідок зміни рН, іонної сили розчину або внаслідок утворення фторидних комплексів з іонами алюмінію, заліза, хрому, берилію та інших металів і малорозчинних фторидів, наприклад Ca_2F .

У кислому середовищі проводити визначення також не можливо внаслідок утворення часток HF та HF_2 . У лужному середовищі на поверхні електрода утворюється шар гідроксиду лантану, розчинність якого співвідноситься з розчинністю LaF_3 . При цьому з мембрани у розчин переходить еквівалентна кількість іонів фтору і потенціал електрода стає більш від'ємним зі збільшенням величини рН. Коефіцієнт селективності по відношенню до іонів OH^- становить 0,1. Визначення фториду можливе в присутності обмежених кількостей силікат-іонів (до 5 мг/л).

Концентрацію фторид-іонів можна визначити за градувальним графіком. Для цього штекер фторидселективного електрода підключають до гнізда «Изм», а хлор срібний електрод-до гнізда «Всп» будь-якого іонометра або рН-метра-мілівольметра. Перед початком роботи електрод витримують в 1×10^{-3} моль/л розчині NaF протягом 20-30 хв.

Вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) електродної пари в стандартних розчинах NaF $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ та $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л розпочинають з найменшої концентрації. Необхідно також, щоб умови, в яких визначають ЕРС цих розчинів, максимально були наближеними до умов аналізу проб (температура, освітленість, час встановлення рівноваги).

У поліетиленовий стакан на 100 мл мірною піпеткою вносять 25 мл ацетатно-цитратного буферного розчину з $\text{pH}=5,0 \pm 0,5$ та 25 мл стандартного розчину NaF і проводять вимірювання. Після кожного вимірювання електроди промивають дистильованою водою. За одержаними даними будують градувальний графік залежності ЕРС від молярної концентрації іонів фтору. Для одержання прямолінійної залежності замість концентрації слід відкладати величину логарифма концентрації стандартних розчинів (pC_F).

Аналогічно вимірюють концентрацію фторид-іонів у досліджуваній воді. Для цього в стакан на 50 мл вносять 27 мл досліджуваної води та 3 мл буферного розчину (у 5 разів більш концентрованого, ніж для побудови градувального графіка). Концентрацію фториду в мг F⁻ на 1л води (C_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = 2,11 \cdot 10^{4-pC_F}$$

де pC_F знаходять за градувальним графіком.

Визначення фторидів у повітрі. Фтороводень поглинають водою і визначають фотометрично з цирконій-алізариновим лаком або потенціометрично з фторидселективним електродом. Чутливість фотометричного визначення становить 0,05 мг HF в пробі, а потенціометрично-0,01 мг в пробі повітря.

Крізь два з'єднаних поглинальних прилади, в кожному з яких міститься по 15 мл дистильованої води, аспірують 4-5 дм³ повітря з швидкістю 0,3 дм³ за хвилину. Розчин з поглинальних приладів переносять у мірні колби на 50 мл, доводять об'єм до риски.

Концентрацію HF в повітрі (X) знаходять за його сумарним вмістом в обох поглинальних приладах і виражають в мг/м³. Розрахунок виконують за формулою:

$$X = 1000 \times 0,95av/v_1v_0,$$

де а-кількість іонів, знайдена за градувальним графіком, мг;

v-загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

v₁-об'єм аліквоти, відібраний для аналізу, мл;

v₀-об'єм повітря, доведений до нормальних умов, дм³;

0,95-коефіцієнт перерахунку F⁻ на HF.

Дослід 1. Внесіть в окремі пробірки по одному мікрошпателю діоксиду марганцю, діоксиду свинцю, дихромату калію і перманганату калію. В кожен добавте по 2-3 краплі концентрованої соляної кислоти. Вміст пробірки підігрійте. Відмітьте забарвлення утвореного газу і випробуйте його дію на папірець, змочений розчином йодиду калію.

Дослід 2. Помістіть у пробірку 1-2 невеликих кристалика йоду, прилийте 5-6 крапель води і енергійно перемішайте. Відмітьте забарвлення розчину на фоні білого папірця. Злийте отриману йодну воду в іншу пробірку і додайте до неї декілька крапель розчину крохмалю. Нагрійте пробірку, а потім охолодіть під краном струменем холодної води. Поясніть явища, які відбуваються. До збережених у першій пробірці кристалів йоду додайте 2-3 краплини розчину йодиду калію. Як і чому при цьому змінюється розчинність йоду?

Дослід 3. Помістіть в пробірку з газовідвідною трубкою 2-3 мікрошпателі хлориду натрію, додайте 3-4 краплі концентрованої сульфатної кислоти і вміст підігрійте. Перевірте дію виділеного газу на вологий синій лакмусовий папірець та на смужку фільтрувального паперу, змоченого рожевим розчином перманганату калію. Напишіть

рівняння реакції. Чи буде виділятися хлороводень при взаємодії хлориду натрію з розбавленою (0,5-1,0 Н) сірчаною кислотою?

Дослід 4. Налийте в дві пробірки по 1-2 краплі розбавленого розчину індиго і додайте в одну із них 3-4 краплі хлорної води, в іншу – бромної. Які зміни відбуваються в пробірках?

Дослід 5. До 2-3 крапель розчину сульфату марганцю додайте 2-3 краплі хлорної води і 1-2 краплі розчину лугу. Яке забарвлення утворених осадів? Запишіть рівняння реакції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андрійко О.О. Неорганічна хімія біогенних елементів.- Київ: НТТУ «КПІ», 2013.-332 с.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н. С. Ахметов.- М.: Высш. шк., 1988.- 640 с.
3. Боднарюк Ф.М. Загальна та неорганічна хімія, част. I. – Рівне: НУВГП, 2006.- 241 с.
4. Боднарюк Ф.М. Загальна та неорганічна хімія, част. II. – Рівне: НУВГП, 2008. - 312 с.
5. Вернадский В.И. Труды по биогеохимии и геохимии почв. - М.: Наука, 1992. - 437 с.
6. Глинка Н. Л. Общая химия: учебник / Н. Л. Глинка. – Л.: Химия, 1987. – 704 с.
7. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М., Голуб О.А. Загальна хімія.-Київ: Вища школа, 2009.- 472 с.
8. Джирард Дж. Е. Основы химии окружающей среды: пер. с англ. / Дж. Е. Джирард. – М.: Физматлит, 2008. – 640 с.
9. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. - М.: Академия, 2003. - 396
10. Жуков А. П. Основы металловедения и теории коррозии: учеб. / А. П. Жуков, А. И. Малахов. – М.: Высш. шк., 1991 – 168 с.
11. Самарский В.А. Медицинская химия. Учебник.-Киев: Медицина, 2008.-202 с.
12. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия: учебник / М. Х. Карапетьянс, С. И. Дракин. – М.: Высш. шк., 1981. – 632 с.
13. Кириченко В. І. Загальна хімія: навч. посіб. / В. І. Кириченко. – Київ: Вища шк., 2005. – 639 с.
14. Ковальський В.В. Геохимическая экология. - М.: Наука, 1974. - 298 с.

15. Курс общей химии: учебник / [под ред. Н. В. Коровина]. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высш. шк., 1990. – 446с.
16. Мітрясова О. П. Хімія. Загальна хімія. Хімія докiлля: навч. посiбник / О. П. Мітрясова. – Київ: Видавн. дiм «Професiонал», 2009. – 336 с.
17. Мусяца О.Н., Янкович В.М. Загальна хімія.-Київ: Арістей, 2012.- 466 с.
18. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 465 с.
19. Недiлькo С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи. – Київ: Либiдь, 2001.- 400 с.
20. Рейтер Л.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії.-Київ: Каравела, 2012.-303 с.
21. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія: підручник / Н. В. Романова. – Київ: Ірпiнь: ВТФ "Перун", 1998. – 480с.
22. Угай Я. А. Общая химия: учебник / Я. А. Угай. – М.: Высш. шк., 1989. – 480 с.
23. Хімія: навч. посiб. [Слободяник М. С. та iн.]; за ред. Слободяник М. С. – Київ: Либiдь, 2003. – 352 с.

Навчальне видання

Мартиненко Алла Петрівна
Мартиненко Валерій Георгійович
Медведева Ольга Володимирівна

з дисципліни
«ХІМІЯ НЕМЕТАЛІВ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ»
(для студентів першого курсу денної та заочної форм навчання
спеціальності 101- екологія)

Відповідальний за випуск В. Г. Мартиненко
Комп'ютерне верстання В.Г. Мартиненко

