

Міністерство освіти і науки України
Центральноукраїнський національний технічний університет

Кафедра «Екологія та охорона навколишнього середовища»

БІОГЕОХІМІЯ МЕТАЛІВ

Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
екологічного, агрономічного та технічного профілю

Рекомендовано Вченою радою Центральноукраїнського національного
технічного університету

Біогеохімія металів: Навчальний посібник для студентів вищих
навчальних закладів екологічного, агрономічного та технічного
профілю /Укл. Мартиненко А.П., Мартиненко В.Г., Мартиненко С.А. -
Кропивницький: ЦНТУ, 2018.- 374 с.

Рецензент: д.б.н., проф. Топольний Ф.П., к.т.н., доц. Артеменко Д.Ю.,
к.с-г.н., доц. Коломієць Л.В.

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

Кропивницький-2018

© Біогеохімія металів.
Навчальний посібник
/ Мартиненко А.П., Мартиненко В.Г.,
Мартиненко С.А.
© ЦНТУ, Комп'ютерна верстка, 2018

ЗМІСТ

Вступ	4
Загальні властивості металів	5
s-елементи періодичної системи	51
Лужні метали.....	51
d- метали I групи	70
Лужно-земельні метали.....	89
d-елементи II групи	92
p-елементи III групи	104
d-елементи IV групи	119
d-елементи V групи	134
d -елементи VI групи	150
d -елементи VII групи	177
d -елементи VIII групи	194
f- елементи періодичної системи	223
Визначення металів в об'єктах навколишнього середовища	346
Приклади розв'язку задач та завдання для самоконтролю	368
Література	374

ВСТУП

Технологія як наука про способи й методи переробки сировини виникла у зв'язку з розвитком машинобудівної промисловості. До теперішнього часу технологія промислового виробництва виросла в самостійну галузь знань, нагромадила великий теоретичний і практичний матеріал. З описової вона перетворилася в точну науку, що широко використовує для вдосконалення виробничих процесів основні положення хімії.

Хімічна промисловість – одна з провідних галузей важкої індустрії, де переважають хімічні методи переробки сировини та матеріалів у продукти безпосереднього споживання або засоби виробництва – проміжну сировину. Коли йдеться про загальну хімічну технологію, то до неї відносять металургію (наука про способи добування металів (і сплавів) з руд та відходів виробництва, а також про надання металам і сплавам заданих властивостей. У металургії переважно мають справу з переробкою неорганічних речовин.

Високотемпературні процеси виробництва металів, будівельних матеріалів, карбідів, фосфору, хлористого водню засновані на однотипних хімічних реакціях і відбуваються в типових апаратурах - печах різної конструкції. Електрохімічні процеси застосовуються в металургії для виробництва багатьох металів: алюмінію, магнію, натрію, калію, літію, у хімічній промисловості - для виробництва лугів, хлороорганічних речовин, для електрохімічної обробки металів, нанесення покриттів з метою захисту від корозії в машинобудуванні й приладобудуванні. Така однотипність формоутворення перетворює технологічний процес у типовий міжгалузевий процес, характерний для хімічної, металообробної, харчової і інших галузей промисловості.

Прямий вплив хімічного забруднення води і повітря на здоров'я відчувають не тільки мешканці великих міст, але і сільське населення. В багатьох країнах світу за останні роки підвищено вимоги до чистоти продуктів харчування, кормів, питної води, атмосферного повітря і стали жорсткішими санкції за порушення встановлених нормативів.

В зв'язку з цим виникла необхідність розвитку і розширення екологічної освіти при підготовці найрізноманітніших спеціалістів, організаторів виробництва, адміністраторів, політичних діячів, оскільки непрофесійне і некваліфіковане втручання в екологічні ситуації може привести до матеріальних втрат.

Характер і ступінь впливу хімічних забруднювачів на загальну екологічну обстановку, окремі біогеоценози і компоненти біосфери неоднакові в різних природних зонах і навіть по відношенню до окремих видів живих організмів. Внаслідок цього поряд з загальними і закономірно обумовленими проявами небезпечних токсико-екологічних ситуацій нерідко виникають часткові і локальні порушення природного середовища. Природні екосистеми володіють властивістю протистояти як коливанням звичайних природних факторів, так і змінам умов існування під впливом антропогенних впливів. Тому при раціональній організації охорони природи велике значення набувають властивості, що дозволяють виявити несприятливі або потенційно небезпечні зміни середовища на ранніх стадіях. Відповідно необхідні і ефективні методи виявлення тих або інших змін. Саме такими методами володіє хімія. Вона досліджує проблеми хімічного забруднення біосфери, допомагає виявити джерела хімічних забруднювачів і оцінити масштаби їх надходження в довкілля, дає характеристику елементів і сполук, що являють найбільшу небезпеку для людини, рослинного і тваринного світу.

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Усі хімічні елементи залежно від властивостей простих речовин, які вони утворюють, поділяють на метали та неметали. Така класифікація елементів певною мірою умовна. Наприклад, деякі елементи, що належать до металів – Германій, Стибій, - виявляють окремі властивості, характерні для неметалів, тобто займають проміжне положення між двома групами елементів. З іншого боку, окремі металічні властивості можуть виявляти деякі елементи-неметали, наприклад, Силіцій, Арсен, Телур.

До неметалів відносять 22 елементи. Решта елементів належать до металів. У періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва неметали і метали займають певні області (табл. 1).

Таблиця 1- Положення елементів (металів та неметалів) в періодичній системі Д.І.Менделєєва

Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Se	Ti-Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Cr-Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf-Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	As-Lr	Ku						

З таблиці видно, що до металів належать: усі s– елементи (за винятком H та He); усі d- і f– елементи; р- елементи (за винятком В). Отже, метали займають ліву частину періодичної системи і розміщені під діагоналлю IV - Ge, Pb, Sn; V-Sb, Bi; VI – Po.

Вступаючи у хімічні перетворення, атоми металів віддають свої валентні електрони. Кількісно здатність атома віддавати електрони характеризується енергією іонізації. Про легкість віддавання електронів атомами металів можуть свідчити низькі значення їхньої енергії іонізації порівняно з неметалами (табл.2).

Таблиця 2 - Енергія іонізації атомів деяких елементів $E \rightarrow E^{+} + e^{-}$

Елемент	Енергія іонізації, eB	Елементи	Енергія іонізації, eB
Li	5,39	H	13,60
Na	5,14	O	13,62
Mg	7,65	S	10,36
Fe	7,89	Cl	12,97
Cu	7,73	Ar	15,76

Легкість віддавання електронів зростає зі зменшенням числа їх на зовнішньому енергетичному рівні і з віддаленням зовнішнього енергетичного рівня від атомного ядра. В обох випадках це зумовлено збільшенням розміру атома. Більшість атомів металів має 1 – 3 електрони на зовнішньому енергетичному рівні. У деяких металів на зовнішньому рівні атома розміщуються чотири, п'ять і навіть шість електронів, наприклад, $Sn...5s^25p^2$, $Bi...6s^26p^3$, $Po...6s^26p^4$. Отже, здатність атомів віддавати електрони і металічність елементів у періодах буде зменшуватись, а в підгрупах – збільшуватись з ростом порядкового номера елемента.

Механізм утворення металічного зв'язку розглянемо на прикладі найпростішого металу *Li*. Для цього порівняємо літій з неметалом - гідрогеном, у атома якого, як і у атома літію, є один валентний електрон. При утворенні молекули *H₂* відбувається перекривання одноелектронних 1s-орбіталей атомів і утворення спільної електронної пари ($H\uparrow\downarrow H$). Приєднання третього атома гідрогену заборонено принципом Паулі, оскільки з появою третього електрона на спільній орбіталі два електрони мали б однакові спіни. Вакантні орбіталі у молекули *H₂* відсутні, ковалентний зв'язок є насичуваним.

Аналогічно може утворитись і молекула Li_2 , в якій атоми теж сполучені спільною електронною парою $Li\uparrow\downarrow Li$. Але, на відміну від атома гідрогену, в атома літію, як і у атомів інших металів, на валентних підрівнях число електронів менше, ніж число орбіталей ($2s^1 2p^0$), і після утворення спільної електронної пари у "молекули" Li_2 залишаються вільні валентні орбіталі. При цьому зростає як число електронів, які беруть участь у хімічному зв'язку, так і число вакантних орбіталей. Орбіталі кожного атома літію перекриваються з орбіталями найближчих сусідніх атомів (координаційне число літію дорівнює 8), а тих у свою чергу, з усіма сусідніми. Виникають спільні для усього зразка металу (молекулярні) орбіталі, а металічний зв'язок є ненасичуваним і нелокалізованим.

Таким чином, для з'ясування суті металічного зв'язку найбільш придатним є метод молекулярних орбіталей. При утворенні молекулярних орбіталей (метод МО ЛКАО) комбінуються тільки такі атомні орбіталі, які близькі за енергією, а загальне число молекулярних орбіталей дорівнює числу вихідних атомних. Тому $2s$ -орбіталь кожного атома літію комбінується з $2s$ -орбіталями інших атомів, а $2p$ -орбіталі - з $2p$ -орбіталями. При утворенні зв'язку між двома атомами Li (молекула Li_2) їхні $2s$ -орбіталі створюють дві молекулярні орбіталі - зв'язуючу і розслаблюючу, енергії яких значно різняться між собою (порядок різниці енергій цих орбіталей складає 10 еВ). У молекулі Li_4 з $2s$ -орбіталей чотирьох атомів утворюється чотири молекулярні орбіталі (дві зв'язуючі і дві розслаблюючі), у молекулі Li_8 - вісім молекулярних орбіталей (чотири зв'язуючі і чотири розслаблюючі) і т.д. У зразку металу, що містить мільярди атомів літію, з s -орбіталей утворюється $6,022 \cdot 10^{23}$ молекулярних орбіталей. Різниця енергій орбіталей з найвищою і найнижчою енергіями зазвичай перевищує 10 еВ. У цю різницю вкладається величезна кількість молекулярних орбіталей, тому сусідні орбіталі дуже мало (приблизно на 10^{-22} еВ) відрізняються за енергією. Сукупність молекулярних орбіталей, близьких за енергією, називається енергетичною зоною. У кристалі Li , що містять N атомів, утворюється s -зона, яка має N орбіталей. Аналогічно утворюється й p -зона, яка містить втричі більше, тобто $3N$ орбіталей. s -зона і p -зона перекриваються між собою, утворюючи єдину енергетичну зону. У багатьох металів в утворенні енергетичних зон беруть участь також і d -орбіталі, з яких виникає d -зона, що перекривається з s - і p -зонами. Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається по мірі зростання енергії, причому на кожній орбіталі, відповідно до принципу

Паулі, може знаходитись не більше двох електронів. Сукупність молекулярних орбіталей, заповнених електронами, називається валентною зоною, а вільних орбіталей - зоною провідності. У металічного літію та інших металів число орбіталей, що утворюють енергетичні зони, перевищує число валентних електронів і частина орбіталей залишається вільною, тобто валентна зона і зона провідності перекриваються між собою. Тому електрони внаслідок теплового руху чи в електричному полі можуть вільно перемішуватись з орбіталі на орбіталь у межах усього об'єму металу. На відміну від цього, у діелектриків (непровідників) валентна зона повністю заповнена електронами, а в зоні провідності електрони відсутні, причому різниця енергій цих зон (заборонена зона) перевищує 3 еВ. Тому у кристалах таких речовин вільний рух електронів і електронна провідність відсутні. Прикладом може служити кристал літій фториду, сукупність заповнених $2s^2 2p^6$ -орбіталей F^- у якому складає валентну зону, а вільних $2s^0 2p^0$ -орбіталей Li^+ - зону провідності. У напівпровідниках різниця енергій валентної зони і зони провідності має значення в межах від 0,1 до 3 еВ. При поглинанні невеликої кількості енергії (нагрівання, освітлення) електрони переходять з валентної зони в зону провідності. Внаслідок цього стає можливим рух електронів у кожній з цих зон. Однак електрична провідність напівпровідників набагато нижча від такої у металів.

Метали у природі та їх добування. Деякі метали (золото, срібло, мідь, ртуть, платина) трапляються у природі у вигляді простих речовин - самородних металів. Більшість же металів входить до складу різних природних сполук, що називаються мінералами. Наприклад, залізо міститься в мінералах магнетиті Fe_3O_4 , гематиті Fe_2O_3 , піриті FeS_2 і т.д.

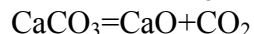
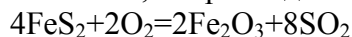
Мінерали або суміші їх, придатні для промислового добування металів, називаються рудами. Залежно від того, які сполуки металів входять у руду, розрізняють оксидні (Al_2O_3 , Cu_2O , Fe_2O_3), сульфідні (MoS_2 , ZnS , FeS_2), фосфатні ($Ca_3(PO_4)_2$), карбонатні ($FeCO_3$, $MgCO_3$), хлоридні ($MgCl_2$, KCl , $NaCl$), сульфатні ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), силікатні та інші руди. Рудами є й суміші самородного металу або його сполуки з різними силікатами. Домішки, що супроводжують метал або його сполуку у руді, називають порожньою породою.

Склад природних сполук металів залежить від реакційної здатності металу, загального поширення, хімічної активності та розчинності відповідних його сполук. Деякі метали зустрічаються у природі у вигляді мінералів, які самі по собі мають велике практичне значення і

широко застосовуються для різних потреб. Це – хлориди натрію та калію, гіпс, вапняк, каолін, корунд, рубін, пірит тощо. Здебільшого ж багаті на той чи інший метал руди використовуються як вихідні матеріали для виготовлення відповідних металів.

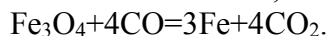
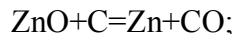
Галузь промисловості, що займається видобутком металів з руд, називається металургією. Для добування металів використовують руди, що містять метал у достатній кількості у вигляді сполук, доступних до хімічних перетворень. При цьому враховується також поширення металів у природі. Так, титан добувають з руд з масовою часткою TiO_2 6 – 30%, а у виробництві вольфраму застосовують руди, що містять 0,14 – 0,5% WO_3 . Металургія охоплює як процеси по добуванню металів, так і підготовку металічних руд до їх переробки на метал (подрібнення, збагачення тощо). При добуванні металів у вільному стані потрібно спочатку очистити їх природні сполуки, а потім здійснити процес відновлення.

Внаслідок збагачення руд дістають продукт - рудний концентрат. Метали найчастіше добувають відновленням їхніх оксидів, тому багато сполук металів на стадії переробки руд переводять в оксидний концентрат шляхом випалювання, наприклад:



Відновлення металів. Залежно від активності металу застосовують різні відновники, а через це й різні способи добування металів. Залежно ж від умов, в яких проводять процес, розрізняють пірометалургійні та гідрометалургійні методи.

Пірометалургія – це процес добування металів відновленням їхніх сполук при високих температурах. Як відновник у пірометалургії широко застосовують вуглець (у вигляді коксу та інших видів вугілля), або карбон (II) оксид. Такий варіант пірометалургії називається карботермією. За цим способом добувають чорні метали, вісмут, олово, свинець, цинк; наприклад:



Сировиною для виплавки міді є мідні руди. Мідь в них знаходиться у вигляді сірчистих сполук CuS , Cu_2S або $CuFeS_2$, оксидів CuO і Cu_2O , карбонатів. Поряд з міддю ці руди часто містять нікель, цинк, свинець, золото, срібло та інші метали.

Добувають мідь з сульфідних руд пірометалургійним способом. Технологічний процес виплавляння міді складається з чотирьох етапів:

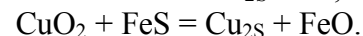
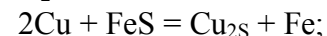
збагачення, випалу руди, виплавки напівпродукту - штейну, одержання чорнової міді. Для очистки від домішок чорнову мідь рафінують.

Збагачують мідні руди методом флотації, оснований на різному змочуванні водою сполук міді та порожньої породи. У флотаційній машині подрібнена руда, вода та флотаційні реагенти (наприклад, смерекове масло) утворюють пульпу. Флотаційні реагенти адсорбуються на частинках руди у вигляді погано змочуваної водою плівки. При продуванні пульпи бульбашки повітря концентруються на поверхні цих частинок і піднімають їх наверх, утворюючи шар піни, а змочувана водою пуста порода осідає на дно ванни. Після фільтрації та сушіння зібраної піни, утворюється концентрат із вмістом 15-35% міді.

Випалюють концентрат при 750-850°C в повітряній атмосфері з метою окислення сульфідів і зменшення вмісту сірки. Прогресивним є випал у "киплячому" шарі. Подрібнений концентрат завантажують у піч крізь вікно. Знизу в піч каналом через отвори в піддоні поступає повітря. Тиск повітря встановлюється таким, щоб частинки концентрату знаходились в завислому ("киплячому") стані. Випалений концентрат "переливається" через поріг печі у вигляді недогарка. Сірчисті гази, що відходять, очищають в циклонах і направляють у сірчаноокислотне виробництво.

Штейн виплавляють із концентрату в полум'яних відбивних печах. Такі печі будують завдовжки 40 м і місткістю до 100 т шихти. Опалюють піч мазутом, пилом вугілля або газом. Максимальна температура в головній частині печі 1550°C поступово зменшується до хвостової частини до 1250 - 1300°C. Шихту завантажують вагонеткою крізь отвір в склепінні печі.

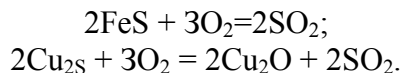
У процесі плавки відбуваються такі реакції:



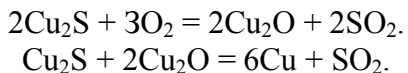
У результаті цих реакцій на піддоні печі скупчується розплавлений мідний штейн - сплав сульфідів Cu_2S і FeS , який містить 20-60% Cu , 10-60% Fe і до 25% S . Силікати заліза, що утворюються при плавці, розчиняють інші оксиди та спливають у вигляді шлаку.

Чорнова мідь утворюється при продуванні розплавленого штейну повітрям у конвертері - горизонтально розташований посудині з листової сталі завдовжки 5 - 10 м і діаметром 3 - 4 м, футерованій магнезитовою цеглою. Повітряне дуття підводиться трубами і подається всередину конвертера крізь 40 - 50 фурм, розміщених по його

твірній. Для заливання штейну в горловину і виливання продуктів плавлення конвертер повертають на роликах. Конвертування проходить за два періоди. У першому періоді (5 - 25 год.) окислюються сульфід заліза і міді:

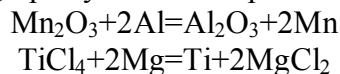


Оксид заліза FeO зв'язується флюсом - кремнеземом SiO_2 і виділяється в шлак $2\text{FeO}_2 \times \text{SiO}_2$. У другому періоді (2-3 год.) окислюються сульфід міді та відновлюється мідь:

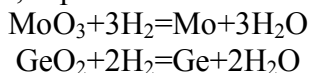


Виплавлену мідь називають чорною тому, що вона містить до 1,5% домішок. Для очистки від домішок чорнову мідь піддають вогневому й електролітичному рафінуванню. При цьому слід звернути увагу на те, що рафінування міді здійснюється двома методами: вогневим та електролітичним рафінуванням.

Процес відновлення оксидів або галогенідів активними металами (Al , Mg , Na , Ca , Ba) називається металотермією. Цим методом користуються при добуванні титану, цирконію, рідкісноземельних елементів, урану, торію, хрому тощо. Наприклад:

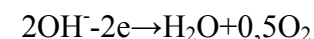
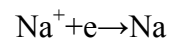
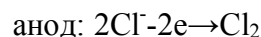


Досить поширений відновник - водень. На його використанні базується метод порошкової металургії. Суть його полягає у відновленні оксидів металів воднем при високій, але недостатній для розтоплення температурі. Так добувають порошковуватий кобальт, нікель, залізо, молибден, вольфрам, індій, германій та багато інших металів:

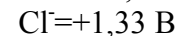
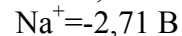
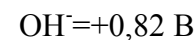
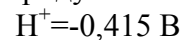


Відновлення часто проводять електролізом розплавів сполук металів. Такий метод отримання металів називають піроелектрометалургійним (добування лужних і лужноземельних металів, алюмінію, титану тощо).

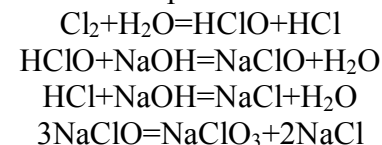
Електрохімічні методи застосовують для добування дуже активних металів, які важко, або зовсім не можна добути, використовуючи звичайні відновники. При електролізі водного розчину натрій хлориду на катоді розряджаються катіони натрію і водень, на аноді – аніони гідроксиду і хлору:



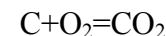
Рівноважні потенціали іонів в нейтральному насиченому розчині натрій хлориду:



В першу чергу при електролізі розчину натрій хлориду повинні розряджатися іони з найменшими за абсолютним значенням потенціалами, але на графітових анодах потенціал перенапруги кисню більший, ніж хлору, тому газоподібний хлор в основному виділяється на аноді, водню – на катоді, а в розчині залишаються іони натрію і гідроксиду, які дадуть натрій гідроксид. Вихід лугу знижують побічні процеси, що обумовлені частковим розчиненням хлору у воді:



З вуглецем аноду взаємодіє кисень, який виділяється на аноді в невеликій кількості:



Для придушення побічних реакцій анодний і катодний простір відокремлюють пористою напівпроникною перегородкою – діафрагмою, яка перешкоджає змішуванню катодних і анодних продуктів електролізу. Збільшенню виходу за струмом сприяє підвищення концентрації натрій хлориду до 310-330 г/л.

Електрохімічним методом відновлюють метали: алюміній із алюмінієвих руд, мідь з сульфідних руд, магній з карналіту. Технологічний процес виробництва алюмінію складається з трьох етапів: одержання глинозему з алюмінієвих руд; електроліз розплавленого глинозему; одержання первинного алюмінію та його рафінування.

На першому етапі для одержання глинозему застосовують технологію вилуговування. Для цього подрібнений боксит піддають дії концентрованим розчином лугу NaOH :

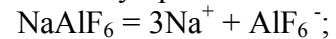


При цьому добре розчинний алюмінат натрію NaAlO_2 переходить у розчин, а домішки (оксиди заліза, титану тощо) випадають у осад. Потім алюмінат натрію NaAlO_2 розкладають і одержують гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$, при прожарюванні якого утворюється глинозем:



На другому етапі утворений глинозем розчиняють у кріоліті - фториді алюмінію і натрію Na_3AlF_6 , і піддають електролізу в електролізерах, де при проходженні струму (4,0-4,5 В, 75-150 кА) електроліт нагрівається до температури 950°C і частково у вигляді кірки відкладається на стінках електролізера та навкруги анодів. Періодично насипають чергову порцію глинозему. При цьому катіон Al^{3+} розряджається на катоді - дні ванни - і утворює рідкий алюміній, а аніон O^{2-} - на аноді.

Дисоціація кріоліту і глинозему проходить за такими реакціями:

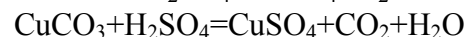
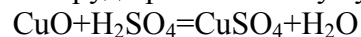


При цьому вуглець аноду окислюється до CO і CO_2 . Рідкий алюміній раз в 1-2 доби зливають за допомогою сифона або вакуум-ковша. Продуктивність електролізера - близько 350 кг алюмінію на добу. Щоб добути 1т алюмінію, треба витрати 15-17 тис. кВт/год. електроенергії.

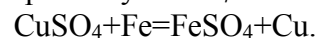
На третьому етапі відбувається процес одержання первинного алюмінію та його рафінування. Рафінування алюмінію полягає в продуванні рідкого металу хлором протягом 10-15 хв. Утворюваний при цьому пароподібний хлористий алюміній AlCl_3 адсорбується на поверхні неметалевих домішок і вони спливають у вигляді шлаку. Хлор також сприяє видаленню розчинених газів (O_2 , CO_2).

Після рафінування та відстоювання протягом 30-45 хв. алюміній досягає чистоти 99,5-99,85%. При більш високих вимогах до алюмінію з чистоти, його піддають ще й електролітичному рафінуванню. Такий алюміній має чистоту до 99,99%.

Гідрометалургія-це добування металів шляхом відновлення їхніх сполук у водних розчинах. При гідрометалургійному добуванні металів перероблену руду (концентрат) обробляють відповідними реагентами для переведення сполуки металу в розчин. Як розчинники використовують воду, кислоти, розчини лугів. З розчину метал можна витіснити іншим металом (метод цементації). Наприклад, при добуванні міді оксидні або карбонатні руди розчиняють у сульфатній кислоті:



і потім мідь витісняють із розчину CuSO_4 залізом:



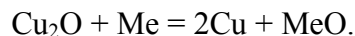
Методом цементації отримують золото, срібло, уран, цинк тощо. Іншим варіантом гідрометалургійного методу є виділення металів шляхом електролізу водних розчинів їх сполук.

Сучасним науці і техніці, а також багатьом галузям промисловості необхідні метали з малим вмістом домішок. Щоб добути метал високої чистоти, технічний метал піддають додатковій переробці. Існує цілий ряд способів очистки металів: електрорафінування, перегонка металів у вигляді легколетючих сполук з послідовним їх розкладанням, дистиляція, вакуумна плавка, зонна плавка тощо.

Переплавлення та перегонка у вакуумі. При цьому використовують різницю температур кипіння металу і домішок, що містяться в ньому. Внаслідок нагрівання розплаву металу у вакуумі з нього видаляються леткі домішки. В процесі перегонки у вакуумі спочатку випаровують більш леткі домішки, потім переганяють метал, що очищують. Цей метал після конденсації збирають в окремий приймач. У залишку знаходяться менш леткі домішки. Вакуум під час перегонки застосовують для зниження температур кипіння і видалення газів, які можуть окиснювати метал та утворювати з ним хімічні сполуки, що погіршують фізичні характеристики металу.

Електрохімічне рафінування металів базується на різниці окисно - відновних потенціалів металу, що очищують, та домішок. Так, для очищення міді зразок чорнової міді, одержаної пірометалургійним способом, що містить як більш активні (Zn , Fe , Ni , Pb), так і менш активні (Ag , Au , Pt та ін.) метали, а також неметали й складні речовини (Si , C , SiO_2 та ін.), розміщують на аноді. Катодом слугує пластинка з чистої міді, електролітом - розчин, що містить сульфат купруму та сульфатну кислоту. Мідь на аноді окиснюється: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, а разом з нею окиснюються і переходять у розчин більш активні метали, у яких потенціал, що відповідає рівновазі $\text{Me}^{z+} + z\bar{e} = \text{Me}$, є більш негативним, ніж у міді ($\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$ та ін.). Менш активні метали, неметали і складні речовини, які не окиснюються, утворюють анодний шлам (осад), який використовують потім для добування благородних металів. На катоді іони Cu^{2+} відновлюються ($\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$), а іони більш активних металів залишаються у розчині, оскільки є більш слабкими окисниками. Таким чином, на катоді виділяється чиста мідь.

Вогневе рафінування полягає в окисненні домішок у відбивних печах при продуванні чорнової міді повітрям. При цьому кисень повітря сполучається з міддю й утворює оксид Cu_2O , який потім реагує з домішками металів (Me) за реакцією



Одночасно окислюється і сірка:



Після цього мідь розкислюють - відновлюють Cu_2O , перемішуючи дерев'яними жердинами. Бурхливе виділення парів води та вуглеводів сприяє видаленню газів і відновленню міді:



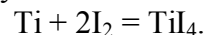
Після вогневого рафінування чистота міді досягає 99-99,5%.

Електролітичне рафінування застосовують для утворення міді чистотою до 99,95%. Електроліз проводять у спеціальних ваннах. Анодами є пластини з чорної міді розміром 1×1 м завтовшки 50 мм, катодами — листи завтовшки 0,5 мм з чистої міді, електролітом - водяний розчин сірчаної кислоти та сірчаноокислої міді.

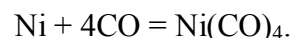
При проходженні струму напругою 2-3 В і щільністю 100-400 А/м² анод розчиняється, мідь переходить у розчин у вигляді катіонів, які потім розряджаються на катодах і відкладаються шаром чистої міді. При цьому домішки осідають на дно ванни у вигляді шламу. Іноді в шламі міститься до 35% *Ag*, 6% *Se*, 3% *Fe*, 1% *Au* та інші цінні елементи. Тому шлами переробляють з метою вилучення цих елементів.

Електролітично добувають цинк із цинкових руд (сульфідів цинку).

Для ряду металів ефективним методом очищення є **термічний розклад летких сполук**. Як приклад може слугувати процес очищення титану, що базується на реакції розкладу леткого йодиду титану (IV). При дії йоду на зразок титану вже за 300°C відбувається реакція:



У цій самій посудині розміщують чисті титанові нитки, що нагріваються струмом до 1300-1500°C. При контакті парів TiI_4 з розжареною ниткою проходить зворотна реакція розкладу з утворенням чистого титану і йоду, який реагує із наступною порцією сирого титану. Домішки в титані, що очищують, або не реагують з I_2 , або утворюють нелеткі йодиди. Аналогічним чином можна використати утворення і розклад летких карбонілів металів, наприклад карбонілу нікелю для очищення нікелю:



Будова металів. Більшість металів у твердому стані належать до кристалічних речовин. Для них характерне утворення металічної кристалічної решітки, вузли якої зайняті переважно іонізованими атомами. Частіше всього метали кристалізуються в об'ємноцентрованій

кубічній (лужні метали, хром, ванадій, β -титан, α -залізо та інші), гранецентрованій кубічній (алюміній, мідь, срібло, золото, γ -залізо, нікель, платина, паладій тощо) та в гексагональній щільноупакованій (берилій, магній, цинк, кадмій, α -титан та інші) ґратках (рис. 1).

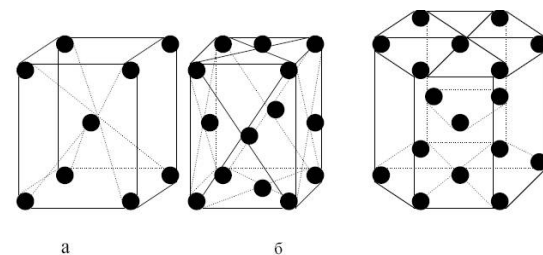


Рисунок 1. Кристалічні решітки металів:

а- об'ємноцентрована кубічна; б- гранецентрована кубічна; в- гексагональна щільно упакована

Між кристалічною будовою металів і їх положенням в періодичній системі існує досить чіткий взаємозв'язок (табл. 3). Деякі метали можуть існувати в кількох модифікаціях, що відрізняються типом кристалічної структури. Так, у двох алотропних видозмінах, стійких при різних температурах, існують титан, цирконій, скандій, лантан, уран, церій. Хром, кальцій, олово мають три кристалічні модифікації, марганець чотири, а плутоній - шість алотропних видозмін.

Будовою кристалічної решітки визначаються механічні властивості металів - пластичність, ковкість, твердість, густина тощо.

Розглянемо тепер основи теорії електронної будови металів, яка дістала назву зонної теорії металічного зв'язку. Вона базується на тому, що у кристалі металу валентні електрони перебувають в іншому стані, ніж у вільних атомах. Тоді як у вільному атомі електрони розташовані на невеликій кількості енергетичних рівнів, у кристалі металу такий розподіл можливий лише для глибинних електронів. Кожний верхній енергетичний рівень, який у незбудженому вільному атомі заселений електронами, у компактному металі перетворюється в енергетичну зону. Така зона складається з багатьох дуже близько розташованих один від одного енергетичних рівнів (рис.2).

Енергетичні зони належать всьому кристалу, а не відносяться до його окремих атомів. Вся сукупність валентних електронів кристалу розміщується на рівнях його валентної зони. Відрив електрона у кристалі характеризується роботою виходу ($A = E_0 - E_2$) і має менше

значення, ніж потенціал іонізації вільного атома ($i=E_a-E_1$)С. Отже, розширення енергетичних рівнів, які відповідають валентним електронам у валентну зону обумовлює підвищення рухливості електронів, з чим пов'язані найхарактерніші металічні властивості і насамперед електропровідність.

Таблиця 3- Залежність між кристалічними ґратками металів та їх положенням у періодичній системі

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B				I B
□ Li	◇ Be										
□ Na	◇ Mg										
□ K	▨ Ca	▨ Sc	◇ Ti	□ V	□ Cr	○ Mn	▨ Fe	▨ Co	▨ Ni	▨ Cu	
□ Rb	▨ Sr	◇ Y	◇ Zr	□ Nb	◇ Mo	◇ Tc	◇ Ru	▨ Rh	▨ Pd	▨ Ag	
□ Cs	□ Ba	▨ La	◇ Hf	□ Ta	□ W	◇ Re	◇ Os	▨ Ir	▨ Pt	▨ Au	

- - об'ємноцентрована кубічна структура;
 ▨ - гранецентрована кубічна структура;
 ◇ - гексагональна щільноупакована структура;
 ○ - має три кубічні модифікації

Аналогічна взаємодія відбувається не тільки в кристалах металу, а й між атомами інших твердих речовин. Для любого кристалу можна побудувати валентну зону, утворену валентними атомними орбіталями. Однак метали відрізняються від всіх інших твердих речовин тим, яким чином їх електрони заповнюють тісно розміщені енергетичні підрівні всередині зони. Метали мають порівняно невелику кількість валентних електронів, і тому їх валентна зона заповнюється лише частково.

Оскільки, наприклад, атоми натрію мають всього по одному валентному електрону ($3s^1$), в металічному натрії вони заповнюють лише частину енергетичних рівнів валентної зони. При цьому вільні енергетичні рівні у частково заповненій зоні можуть приймати електрони з попередньо зайнятих рівнів, що й обумовлює рух електронів у кристалі металу. Такі рухливі електрони називаються усупільненими (такими, що ніби належать усім атомам одночасно) або електронним газом. Тому метал можна розглядати як структуру, що складається з іонізованих атомів металу, розміщених у вузлах кристалічної решітки, які утримуються за рахунок усупільнених електронів.

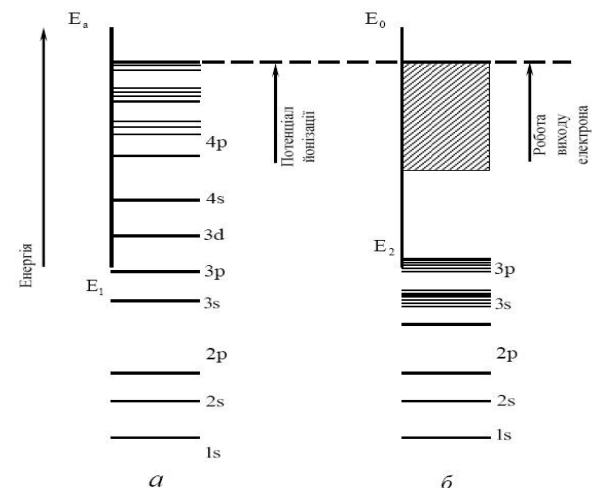


Рисунок 2. Енергетичні рівні натрію:
 а- окремий атом; б - шматок металу

Металічний зв'язок є нелокалізованим, тобто таким, що не має певної напрямленості: у ньому беруть участь усі атоми кристалу металу. У багатьох металів між сусідніми атомами виникають також ковалентні зв'язки, тому у кристалі звичайно спостерігається комбінація ковалентного і металічного зв'язків.

Електропровідність металів залежить від тієї кількості електронів, яким відповідають незайняті рівні з низькою енергією. Так, мідь, срібло й золото мають високу електропровідність, оскільки перша енергетична зона в їх кристалах лише на половину заповнена електронами.

На відміну від металів в іонних та ковалентних речовинах валентні зони повністю заповнені електронами. На підрівнях валентної зони

розміщується рівно стільки ж електронів, скільки їх може поміститися на валентних орбіталях всіх атомів кристалу. Якщо в ізольованих молекул чи іонів всі валентні орбіталі заповнені електронами, у речовини в твердому стані буде повністю заповнена вся її валентна зона. За таких умов кристал не зможе проводити електричний струм.

Ще однією досить важливою відмінністю металів від інших кристалів є положення зони провідності, що знаходиться за валентною зоною і характеризується більш високою енергією. Зона провідності утворюється із незайнятих електронами енергетичних підрівнів атомів точно так, як валентна зона утворюється із зайнятих валентних підрівнів. В кристалах металів зона провідності перекривається з валентною зоною (рис.3а). В твердих металах при звичайних температурах валентні електрони розподіляються не лише в межах валентної зони, але й по нижчих рівнях зони провідності. При наявності зовнішньої напруги, прикладеної до кристалу металу, електрони перескакують на більш високі рівні цієї зони, де вони можуть переміщуватися практично вільно, переносючи електричні заряди через весь кристал.

В іонних та ковалентних кристалах зона провідності утворюється із атомних орбіталей, які мають значно більшу енергію, ніж валентні орбіталі (вони належать до енергетичного рівня, що є наступним за енергією після рівня валентної оболонки), внаслідок чого між валентною зоною та зоною провідності виникає велика заборонена зона ($\Delta E = 5-7\text{eV}$) (рис.3в). Зона провідності виявляється порожньою так як теплової енергії недостатньо для її заселення електронами. Разом з тим валентна зона повністю заповнена електронами, що не дає їм можливості рухатися. Електрони не можуть переміщуватися вздовж кристалу, навіть якщо до нього прикласти високу напругу, тому такі речовини називаються діелектриками (ізоляторами).

При дуже високих температурах чи занадто високих напругах може настати пробій ізолятора. В таких умовах електрони отримують достатню енергію, щоб перескочити через заборонену зону, і створюють провідність. Однак в цих випадках часто відбувається повна іонізація і руйнування ізолятора.

Зонна структура електронних енергетичних рівнів в напівпровідниках має проміжний характер між описаними вище для провідників (металів) і ізоляторів (іонних та ковалентних твердих речовин). Особливість напівпровідників в тому, що в них порівняно невелика ширина забороненої зони ($\Delta E = 0,1-3\text{eV}$) (рис.3б). Внаслідок

цього навіть при незначному підвищенні температури електрони отримують можливість перескакувати через заборонену зону в зону провідності. В деяких випадках перехід електронів в зону провідності здійснюється в результаті поглинання світла, що призводить до появи фотопровідності.

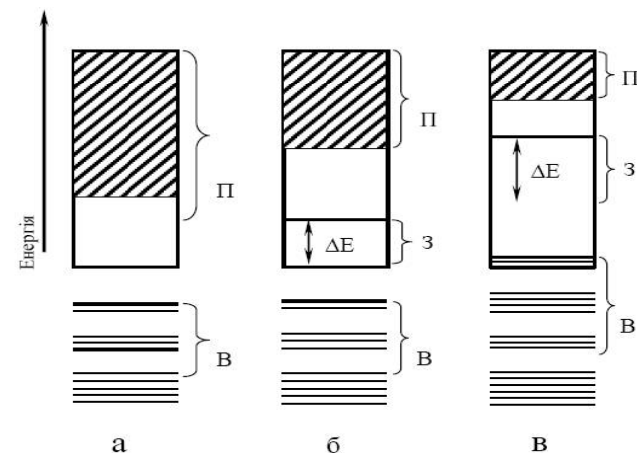


Рисунок 3. Зонна структура енергетичних рівнів електронів в:
а-провідниках (металах);
б-напівпровідниках;
в - діелектриках (ізоляторах).
(В– валентна зона; П– зона провідності; З– заборонена зона)

Електропровідність металів мало змінюється в залежності від температури, оскільки збільшення заселеності їх зони провідності компенсується зростаючими при підвищенні температури коливаннями кристалічної решітки, які заважають переміщенню електронів. Найбільшу провідність мають метали за низьких температур. Близько абсолютного нуля деякі із них не створюють опору проходженню струму. В цьому виявляється їх надпровідність.

Крім електропровідності характерний блиск, теплопровідність та інші властивості металів пояснюється наявністю делокалізованих електронів. Поверхня металів відбиває не тільки видимі, а й невидимі промені і навіть радіохвилі.

Фізичні властивості металів. Метали мають ряд загальних властивостей. Усі метали, крім ртуті та францію, за звичайних умов – тверді речовини кристалічної будови. У кристалічному стані вони добре

відбивають світло і тому непрозорі, мають характерний металічний блиск. Найкраще відбивають світло індій та срібло, тому їх використовують для виготовлення дзеркал у прожекторах і рефлекторах. Багато металів на повітрі вкриваються плівкою (звичайно оксидною) і втрачають блиск. Більшість металів має білий або сірий колір з різними відтінками, хоча є й винятки. Так, мідь – метал рожево-червоного кольору, золото – жовтого. У порошкоподібному стані більшість металів набувають чорного або темно-сірого кольору (за винятком магнію та алюмінію). Усі метали добре проводять електричний струм і теплоту. Найкращі провідники електричного струму та теплоти – срібло і мідь. З елементів неметалів лише германій є напівпровідником.

Характерною властивістю металів є також пластичність: здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати одержану форму після припинення цієї дії. Завдяки пластичності метали можна кувати, виготовляти листи, піддавати штампуванню. Найбільш пластичний метал – золото. З нього можна виготовляти дуже тонку фольгу (до 0,003 мм) і тягнути тонкі нитки. Густина, температури плавлення, кипіння та твердість металів залежать від їх індивідуальних властивостей (маси атома, заряду ядра, міцності металічного зв'язку) і змінюються в широких межах. Залежно від густини метали звичайно поділяють на легкі (густина менш як 5000 кг/м³): літій, натрій, магній, калій, кальцій, алюміній тощо, та важкі (густина понад 5000 кг/м³): цинк, залізо, мідь, свинець, ртуть, золото тощо. Найважчий метал – осмій (густина 22500 кг/м³), а найлегший – літій (534 кг/м³).

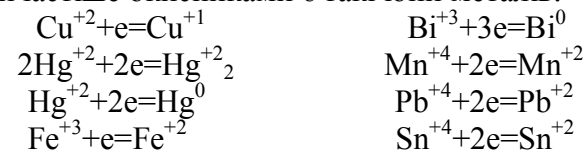
За температурами плавлення розрізняють легкоплавкі ($t_{пл} < 1000$ °C; ртуть, натрій, магній, олово, свинець, алюміній тощо) та тугоплавкі ($t_{пл} > 1000$ °C; мідь, залізо, хром, титан тощо). Найнижчу температуру плавлення має ртуть (87,38°C), найвищу – вольфрам (3410°C).

За твердістю метали поділяють на тверді та м'які. Найтвердішими є хром і вольфрам (ріжуть скло), а найм'якішими – натрій, калій, рубідій, цезій, індій (легко ріжуться ножом).

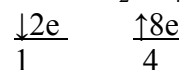
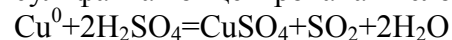
Хімічні властивості металів. Характерною властивістю металів є їх здатність легко віддавати валентні електрони і перетворюватись на вільні позитивні іони внаслідок низьких значень електронегативностей, які обумовлені невисокими енергіями іонізації атомів і невеликою (часто від'ємною) спорідненістю до електрона. Металам не властиве утворення сполук, у яких вони мають негативний ступінь окиснення. Отже, вільні метали можуть бути лише відновниками.

Значення електронегативностей дають можливість порівняти активність металів у розрідженому газовому середовищі. Частіше ж доводиться працювати з металами на повітрі або в водних розчинах. Більш вдалою характеристикою активності металів у таких умовах є їх стандартні електродні потенціали, які визначають легкість утворення позитивних іонів з нейтральних атомів у присутності води.

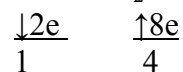
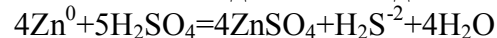
Іони металів з вищим ступенем окиснення, виконуючи функцію окисників, перетворюються на іони металів з нижчим ступенем окиснення. Найчастіше окисниками є такі іони металів:



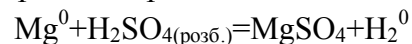
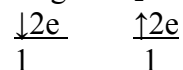
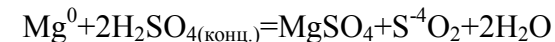
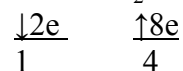
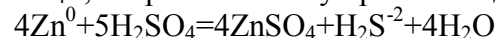
Ступінь відновлення сульфатної кислоти залежить від сили відновника і температури. Як правило, слабкими відновниками сульфатна концентрована кислота відновлюється до SO_2 :



Сильніші відновники відновлюють H_2SO_4 до S чи H_2S :



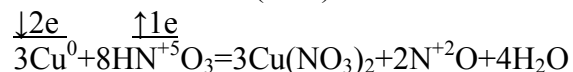
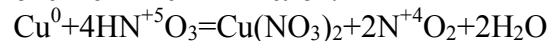
Сульфатна кислота H_2SO_4 є начебто подвійним окисником: у концентрованому стані вона окиснює головним чином за рахунок іонів SO_4^{-2} , а в розбавленому при взаємодії з металами – за рахунок іонів H^+ :



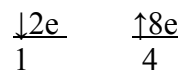
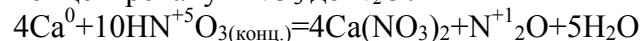
Нітратна кислота HNO_3 є сильним окисником як у концентрованих, так і в розбавлених розчинах. У підкислених розчинах окисні властивості мають також і солі нітратної кислоти. Характер продуктів відновлення HNO_3 залежить від концентрації кислоти, сили відновника,

температури. Звичайно утворюються суміші різних продуктів відновлення з переважанням якогось одного з них.

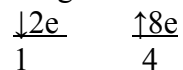
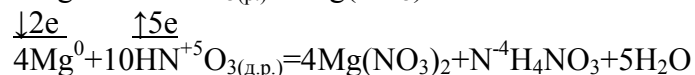
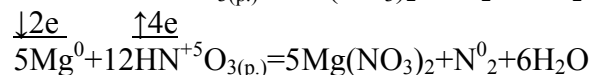
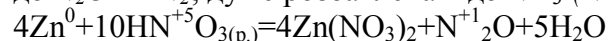
Малоактивні метали відновлюють концентровану нітратну кислоту до NO_2 , розбавлену — до NO . При цьому неметали і метали з деякими ознаками неметалічності нітратна кислота окиснює до вищих оксигенвмісних кислот:



Дуже активні метали (лужні, лужноземельні) здатні відновити концентровану HNO_3 до N_2O :

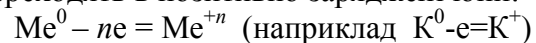


Розбавлена нітратна кислота відновлюється активними металами до N_2O чи N_2 ; дуже розбавлена — до NH_3 (NH_4NO_3):



Багато металів не розчиняються (Au , Pt , Pd , Rh) або пасивуються (Al , Fe , Cr , Mn , Ti , Co , Ni) в холодній концентрованій нітратній чи сульфатній кислотах.

До відновників належать метали, атоми яких здатні втрачати електрони і переходити в окиснений стан. Виконуючи роль відновника, атоми металів переходять в позитивно заряджені іони:



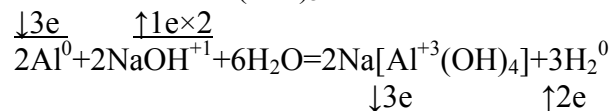
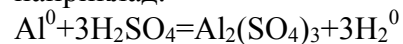
Активність металу як відновника визначається його положенням в ряді напруг:



У наведеному ряді активність металів зменшується, тому кожний метал витісняє з розчинів солей метали, що знаходяться справа від нього.

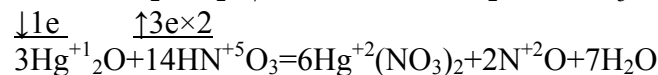
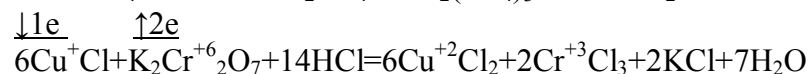
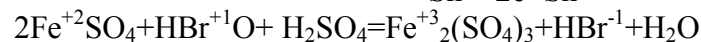
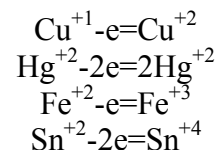
Окиснюючись, метали звичайно утворюють солі з аніонами кислот, які беруть участь у реакції. Метали, сполуки яких виявляють амфотерні

властивості (Zn , Al , Cr , Sn , Pb та інші) у кислому середовищі переходять до складу катіона, а у лужному середовищі — до складу аніона, наприклад:

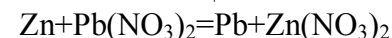


Іони металів з нижчим ступенем окиснення здатні при взаємодії з окисником підвищувати ступінь окиснення, втрачаючи електрони. Звичайно використовують солі цих металів, рідше їх оксиди.

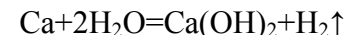
Наприклад:



Метали мають різну відновну здатність. Це яскраво проявляється в реакціях взаємного витіснення металів або при взаємодії деяких з них з кислотами. Так цинк витісняє свинець з його солі:



Свинець витісняє мідь з її солей, а мідь витісняє срібло. Здатність одних металів витіснити інші з їх сполук вивчав Н. Бекетов (1827-1911). Він розмістив метали у певній послідовності, яка зараз називається рядом стандартних електродних потенціалів металів. Метали (крім лужних та лужноземельних) витісняють наступні у ряду з розчинів їх солей. Лужні і лужноземельні метали, занурені в розчин солей інших металів, реагують з водою. Метали, які розташовані в ряду перед воднем, витісняють його з розчинів кислот-неокисників, а ті, що знаходяться в ряду перед алюмінієм, витісняють його з води за звичайної температури:



Метали взаємодіють з неметалами, водою, лугами, солями, оксидами, спиртами (табл.4).

Таблиця 4- Хімічні властивості металів

Рівняння реакції	Продукт	Метали, що реагують
$2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$ $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$	оксид або пероксид	усі, крім золота, срібла та платинових металів
$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$	галогенід	усі
$\text{Pb} + \text{S} = \text{PbS}$	сульфід	усі, крім золота, срібла та платинових металів
$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$	нітрид	лужні, лужно-земельні
$3\text{K} + \text{P} = \text{K}_3\text{P}$	фосфід	майже всі
$\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$	карбід	майже всі
$2\text{Mg} + \text{Si} = \text{Mg}_2\text{Si}$	силіцид	майже всі
$\text{Ba} + \text{H}_2 = \text{BaH}_2$	гідрид	лужні, лужно-земельні
$2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$	луг і водень	всі, що стоять в ряду напруг до водню
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Mn}$	метал і оксид	активні метали
$\text{Ca} + \text{NH}_3 = \text{CaNH} + \text{H}_2$	амід (нітрид) і водень	лужні, лужно-земельні, алюміній
$2\text{K} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2$	алкоголят і водень	лужні, лужно-земельні
$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$	сіль і водень	всі, що стоять в ряду напруг до водню
$\text{Zn} + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$	сіль і водень	амфотерні

Метали та сплави в техніці. У промисловості переважно використовують не чисті метали, а металічні сплави. Сплавами називають системи, що складаються з двох і більше металів, а також металів і неметалів чи складних речовин. Широке застосування сплавів зумовлене тим, що вони можуть мати такі корисні властивості, яких не мають чисті метали. Так, наприклад, сплав, що складається з 99% міді та 1% берилію, твердіший за мідь у 7 разів; з 50,1% вісмуту, 24,9% свинцю, 14,2% олова і 10,8% кадмію має температуру плавлення ($^{\circ}\text{C}$) 65,6, хоча вісмуту становить 271,3, свинцю – 327,4, олова – 231, кадмію – 320,9. Сплав золота із сріблом характеризується значною твердістю, в той час як самі ці метали порівняно м'які. Відомо, що цинк, мідь і алюміній за звичайних умов не взаємодіють з водою, але сплав, який

містить 50% міді, 45% алюмінію та 5% цинку, за таких умов реагує з водою з витісненням водню.

Хімічний зв'язок у сплавах металічний. Тому вони мають металічний блиск, високу теплову і електричну провідність та інші властивості металів.

Сплави добувають змішуванням металів у розплавленому стані, вони тверднуть при наступному охолодженні. При цьому можливі такі типові випадки:

1. Розплавленні метали змішуються між собою в будь-яких співвідношеннях, необмежено розчиняючись один в одному. Це характерно для металів, які кристалізуються в однотипних решітках і мають близькі за розмірами атоми: Na-K, Cu-Ag, Ag-Au, Ni-Pd, Sb-Bi, Ni-Fe, Fe-Al. При охолодженні таких розплавів утворюються тверді розчини, які мають в значній мірі упорядковану кристалічну решітку, чим зумовлюється їх повна однорідність. Порівняно з чистими металами тверді розчини характеризуються більш високою твердістю, міцністю і добре проводять тепло і електричний струм.

2. Розплавлені метали змішуються між собою в будь-яких співвідношеннях, але при охолодженні твердий розчин не утворюється. В цих сплавах температура плавлення одного чистого металу знижується із-за присутності іншого металу, подібно тому, як температура замерзання води знижується внаслідок наявності в ній розчиненої речовини. Це призводить до утворення в сплаві двох твердих фаз, тобто, при твердненні таких сплавів утворюється маса, що складається з найдрібніших кристаликів кожного з металів. Це характерно для сплавів: Bi-Cd, Ag-Pb, Pb-Sn.

3. Розплавлені метали при змішуванні взаємодіють один з одним, утворюючи хімічні сполуки – інтерметаліди. Здатність до утворення інтерметалічних сполук виявляється у пар металів, які в значній мірі відрізняються електронегативністю та хімічними властивостями: Cu_5Zn_8 , CuZn_3 , Cu_3Al , Ag_3Al , Na_2Pb_5 , Na_2Pb , Na_4Pb .

Великий вклад у розвиток досліджень металічних сплавів вніс академік Н. С. Курнаков (1860-1941). Він розробив метод фізико-хімічного аналізу сплавів, який дав можливість встановити зв'язок між складом і властивостями багатьох сплавів та добути сплави з наперед заданими властивостями. Сплави бувають тверді та м'які, туго- та легкоплавкі, стійкі до дії кислот і лугів та інші.

Чавун – сплав на основі заліза, який містить більше 1,7% вуглецю, марганець, кремній, фосфор та інші. Чавун значно твердіший за залізо.

Використовується для виготовлення масивних деталей різних машин і є сировиною для отримання сталей.

Сталь – сплав на основі заліза, який містить менше 1,7% вуглецю, хром, марганець, кремній, нікель і так звані легуючі добавки, що надають сталі твердість, жаростійкість, хімічну стійкість та інші цінні якості. Сталь є основним матеріалом в машинобудуванні, будівництві і багатьох інших галузях народного господарства.

Латунь – сплав на основі міді, який містить від 10 до 50% цинку. Латунь широко використовується в моторобудуванні.

Бронза – сплав на основі міді, який містить до 20% олова. Бронза добре піддається литтю. Її використовують в машинобудуванні (підшипники, поршневі кільця, клапани, різноманітна арматура) та для художнього лиття.

Константан – сплав, який містить близько 60% міді, 39-40% нікелю та 1-2% марганцю.

Мельхіор – містить біля 80% міді і біля 20% нікелю.

Ніхром – сплав, який містить близько 60% нікелю, 14-18% заліза і близько 18% хрому. Він характеризується високим електричним опором і використовується в виробництві нагрівних приладів.

Хромель – містить близько 90% нікелю і близько 10% хрому.

Алюмель – містить біля 95% нікелю, 1,8-2,5% алюмінію, 1,8-2,2% марганцю і 0,85-1,15% кремнію. Хромель та алюмель широко використовуються при виробництві термовимірювальної апаратури.

Бабіти – сплави, які містять близько 65% свинцю, 15-17% олова, 15-17% сурми, близько 2% міді. Використовується для виготовлення підшипників.

Дюралюміній – сплав на алюмінієвій основі, який містить 3-5% міді, біля 1% магнію та стільки ж нікелю і марганцю. Має хороші механічні властивості і використовується в літако- та машинобудуванні.

Силумін – містить 86-88% алюмінію і 12-14% кремнію. Має добрі механічні властивості і використовується для виготовлення різних деталей, які не втрачають міцності до температури 300 °С.

У світі для потреб техніки виробляється 75 металів і близько 1500 різних сплавів.

Системи з твердими розчинами, компоненти яких взаємно необмежено і обмежено розчинні. Твердими розчинами називають однорідні тверді системи змінного складу, що складаються з двох і більше компонентів. Розрізняють тверді розчини двох типів: вкраплення і заміщення. В твердих розчинах вкраплення частинки (атоми, молекули

чи іони) одного компоненту розміщуються між вузлами кристалічної ґратки іншого компонента. Розчини вкраплення утворюються, наприклад, при розчиненні в металах неметалів – бора, вуглецю, водню, азоту. В твердих розчинах заміщення частинки (атоми чи іони) одного компоненту заміщають у вузлах кристалічної ґратки частинки іншого компонента (явище ізоморфізму).

В твердих розчинах заміщення тип ґратки і число атомів зберігаються, але змінюються їх об'єм і густина. Для утворення твердих розчинів заміщення необхідне виконання ряду умов. Наприклад, для сполук з іонними кристалічними ґратками, потрібна аналогія хімічної будови компонентів, рівність знаків зарядів іонів, можлива близькість радіусів іонів, подібність симетрії і розмірів кристалічних комірок. Частинки двох ізоморфних компонентів заміщують один одного у вузлах кристалічних ґраток зовсім хаотично.

Тверді розчини можуть утворюватися як з хімічних сполук (наприклад, K_2SO_4 і Rb_2SO_4 ; $KMnO_4$ і $KClO_4$), так і з простих речовин (наприклад, Cu і Au ; Ag і Pt). До твердих розчинів відносяться бертоліди, кристалічна структура яких відрізняється від кристалічних структур вихідних компонентів. Бертолідами називають тверді фази змінного складу, що характеризуються максимумом (чи мінімумом) на лініях ліквідусу і солідуса, що не відповідають певній хімічній сполуці зі стехіометричним відношенням компонентів.

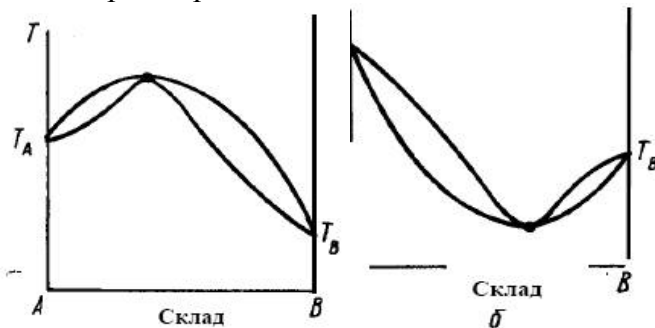
Діаграма стану з необмеженою розчинністю компонентів А і В у рідкому і твердому станах представлена на рис. 4. Нижче лінії солідуса TAc_0T_B знаходиться область існування твердих розчинів; вище лінії ліквідусу TAc_1T_B розташована область існування рідких розчинів; між лініями солідуса і ліквідусу знаходиться область рівноважного співіснування рідких і твердих розчинів.

Розглянемо охолодження розплаву, позначеного фігуративною точкою М. При температурі T_a в точці a_0 починається кристалізація твердого розчину й утвориться двофазна система, що складається з розплаву складу y_0 , що знаходиться в рівновазі з твердим розчином складу y_3 . В інтервалі температур від T_a до T_c число ступенів свободи дорівнює одиниці ($C = 2 - 2 + 1 = 1$) і кожній температурі відповідають певні склади рідкого і твердого розчинів. Наприклад, система складу y_0 у фігуративній точці b_0 складається з двох фаз: рідкого розчину складу y_1 (точка b_1) і твердого розчину складу y_2 (точка b_2).

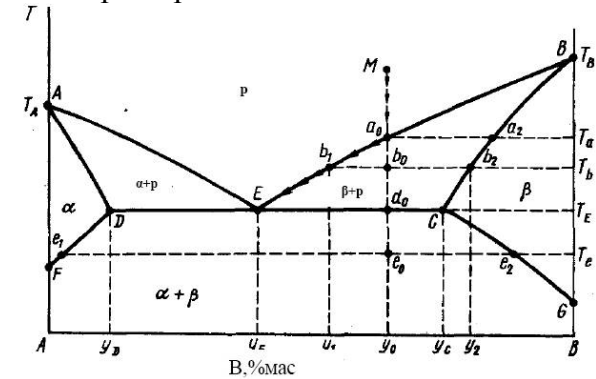
Відповідно до правила важеля для фігуративної точки b_0 :

де m_1 і m_2 – маси розплаву і твердого розчину.

На рис. 5 а і б представлений інший тип діаграми стану з необмеженою розчинністю у твердому стані. В екстремальній точці склади рідкого і твердого розчинів збігаються.



Розрізняють діаграми стану з обмеженою розчинністю першого та другого типів. Системи з двома твердими розчинами, стійкими при всіх температурах, можна описати діаграмами стану першого типу (рис. 6). Криві TAE і TBE (лінії ліквідусу) зображують склад розплавів, що знаходяться в рівновазі з твердими розчинами. Криві TAD і TBC (лінії солідуса) вказують склад твердих розчинів, що знаходяться в рівновазі з відповідними розплавами. Площа TADF відповідає твердому розчину α і площа TBCG — твердому розчину β . Криві DF і CG вказують склад двох рівноважних твердих розчинів.



Розглянемо процес охолодження розплаву, що характеризується фігуративною точкою М на рис. 6. В інтервалі температур від T_a до T_E маємо двофазні моноваріантні системи ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). Наприклад, у фігуративній точці b_0 у рівновазі знаходяться розплав складу y_1 (точка b_1) і твердий розчин β складу y_2 (точка b_2). При температурі T_E у фігуративній точці d_0 у рівновазі знаходяться твердий розчин β складу u_C (точка С) і розплав складу u_E (точка Е), з якого починається і при охолодженні продовжується кристалізація евтектичної суміші з двох твердих розчинів α і β , складу u_D і u_C (точки D і C). Число ступенів свободи у фігуративній точці d_0 дорівнює нулю ($C = 2 - 3 + 1 = 0$) і тому всі умови (температура і склад трьох фаз) залишаються сталими, поки в рівновазі знаходяться три фази. Після застигання розплаву залишаються два рівноважних твердих розчини (α і β) і температура знижується ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). При температурі T_e фігуративній точці e_0 відповідає рівновага твердого розчину α (точка e_1) і твердого розчину β (точка e_2). Шлях кристалізації зображується кривою Ma_0b_1E . Для систем з

діаграмою стану 2-го типу один із твердих розчинів стійкий тільки до визначеної температури (рис.7).

При охолодженні розплаву, що характеризується фігуративною точкою M_1 , до температури T_a (точка a_0) з нього почнуть виділятися кристали твердого розчину β (точка a_2). При подальшому охолодженні системи склад твердого розчину змінюється по кривій a_2F , а склад розплаву – по кривій a_0C . При температурі T_C (і нижче) твердий розчин α складу y_H стає стійким (точка H). Тому при охолодженні системи до температури T_C починають випадати кристали твердого розчину β . Число ступенів свободи в трифазній системі дорівнює нулю ($\Phi = 3, C = 0$); температура T_C і склад трьох фаз u_C, u_H, u_F повинні залишатися сталими (точки C, H, F). Для підтримки сталості складу u_C розплаву в процесі кристалізації твердого розчину α (склад u) кристали твердого розчину β (склад u) що випали раніше, повинні розчинятися. Пряма CF – перитектична лінія; температура T_C – перитектична температура.

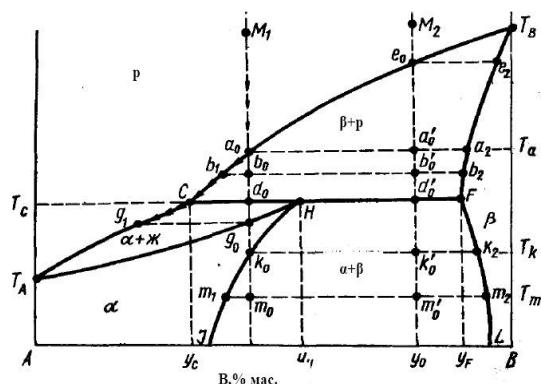


Рисунок 7. Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю у твердому стані (другий тип)

Процес закінчується зникненням β -кристалів ($\Phi = 2; C = 1$). При подальшому охолодженні двофазної системи (розплав і твердий розчин α) продовжуються зниження температури і кристалізація твердого розчину α . Склад розплаву міняється по кривій Cg_1 і склад твердого розчину α – по кривій Hg_0 . У точці g_0 весь розплав закристалізується. Далі від точки g_0 до точки k_0 відбувається охолодження твердого розчину ($\Phi = 1; C = 2$). Будь-яка фігуративна точка в ділянці $HNFL$ характеризує співіснування двох рівноважних твердих розчинів. Наприклад, точка m_0 при температурі T_m відповідає системі, що

складається з твердого розчину α (точка m_1) і твердого розчину β (точка m_2). Зі зниженням температури склад двох рівноважних твердих розчинів змінюється по кривих HI і EL .

Якщо охолоджувати розплав, що відповідає фігуративній крапці M_2 , то при температурі T_C (точка d'_0) β -кристали перетворюються в α -кристали ($\Phi=3; C = 0$) так само, як у точці d_0 , але рідка фаза зникне раніше, ніж розчиняться кристали β . Нижче крапки d'_0 система складається з двох рівноважних твердих розчинів.

Діаграми стану трикомпонентних систем. У трикомпонентній системі змінними величинами є тиск, температура і дві концентрації. Звичайно дослідження трикомпонентних конденсованих систем ведуть при постійному тиску. Залежність властивостей системи від трьох змінних можна зобразити у вигляді просторової діаграми, що являє собою тригранну прямокутну призму. Основою призми служить рівносторонній трикутник, що характеризує склад потрійної системи, а висота – температура. Вершини рівностороннього трикутника відповідають чистим речовинам A, B і C (рис.8). Усі точки, розташовані усередині трикутника, виражають склади трикомпонентних систем. Процентний вміст кожного з компонентів у системі тим більше, ніж ближче розташована дана точка до відповідної вершини.

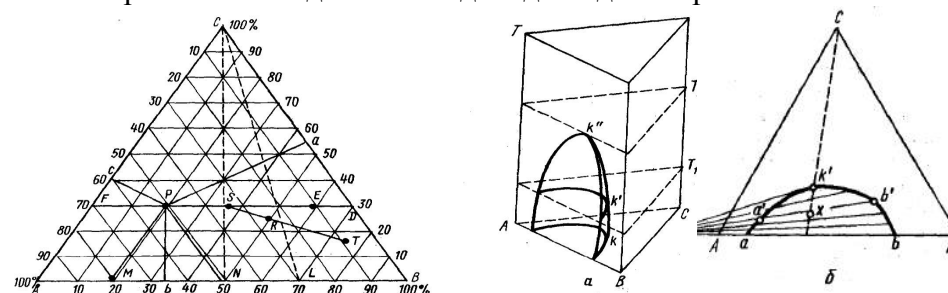


Рисунок 8. Діаграма стану потрійної рідкої системи: а) просторова діаграма; б) ізотермічна проекція при температурі та рівносторонній трикутник концентрацій

Для визначення складу за допомогою трикутника концентрацій з даної точки на кожную зі сторін трикутника опускають перпендикуляри. Цей спосіб запропонований Гіббсом. Він заснований на тому, що сума довжин перпендикулярів, опущених з будь-якої точки усередині рівностороннього трикутника на його сторони, є величина стала, вона

дорівнює висоті трикутника, яку приймають за 100%. Так, наприклад, точка Р трикутника Гіббса відповідає складу А 50%, В 20%, С 30%.

За способом Розебума склад потрійної системи, представлений якоюсь точкою усередині трикутника концентрацій, визначають по трьох відрізках на одній з його сторін (трикутник Розебума). Для цього через дану точку проводять прямі, паралельні двом сторонам трикутника. При цьому третя сторона трикутника розбивається на три відрізки, по довжині яких судять про склад трикомпонентної системи в даній точці. Довжину сторони рівностороннього трикутника приймають за 100%. Наприклад, для точки Р відрізки АМ, МN і NВ на стороні АВ дають відповідно вмісти компонентів В, С і А, які дорівнюють 20, 30 і 50 %.

Далі для зображення складу трикомпонентної системи будемо використовувати трикутник Розебума. Кожна точка на стороні трикутника Розебума відповідає складу двохкомпонентної системи. Фігуративні точки на бічній стороні призми (просторової діаграми) характеризують двохкомпонентну діаграму. Незважаючи на наочність, просторові діаграми мало придатні для практичних цілей. Тому користуються ізотермічними проекціями просторової діаграми стану на основу призми при різних температурах.

Відзначимо три властивості ліній (проекцій) усередині трикутника Розебума. Будь-яка пряма, що проходить через одну з вершин трикутника, має ту властивість, що всі її точки відповідають сталому співвідношенню вмісту компонентів, які характеризуються двома іншими вершинами трикутника. Так, пряма CN відповідає однаковому вмісту компонентів А і В, а пряма CL – співвідношенню компонентів А і В, рівному 3:7.

Пряма, що проходить паралельно одній з сторін трикутника Розебума, має ту властивість, що всі її точки відповідають сталому вмісту компонента, який характеризується вершиною трикутника проти цієї сторони. Так, наприклад, точки Р і Е, розташовані на прямій FD, паралельній основі трикутника АВ, відповідають однаковому вмісту компонента С, рівному 30%. Якщо дві рівноважні фази характеризуються на трикутнику концентрацій точками S і Т, то фігуративна точка R розташована завжди на прямій (коноді), що з'єднує ці точки. До точок R, Т і S можна застосовувати правило важеля:

$$m_1/m_2=RT/RS; \quad m_1+m_2=m_0$$

де m_1 і m_2 – кількість сполучених фаз у точках S і Т;

m_0 – кількість вихідної системи в точці R.

Трикомпонентні системи з потрійною евтектикою. Для трикомпонентної конденсованої системи ($K = 3$) основний закон фазової рівноваги при різних температурах виражається рівнянням: $C = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi$. Зі сталою температурою $C = 3 - \Phi$. Прикладом найпростішої трикомпонентної системи з рідкими і твердими фазами і потрійною евтектикою може служити система Bi – Sn – Pb (рис. 9а). Температури плавлення чистих металів відкладені на ребрах призми. На бічних сторонах призми представлені двокомпонентні діаграми стану з евтектикою: Bi – Sn, Sn – Pb і Bi – Pb. У розглянутій трикомпонентній системі є також потрійна евтектика E_4 , яка відповідає складу найбільш легкоплавкого сплаву. Поверхні усередині призми $T_{Bi}E_3E_4E_1$, $TPbE_2E_4E_3$ і $TSnE_1E_4E_2$ являють собою поверхні ліквідусу, а частини простору, розташовані під ними, - двофазні системи, що складаються з розплавів і кристалів відповідного металу.

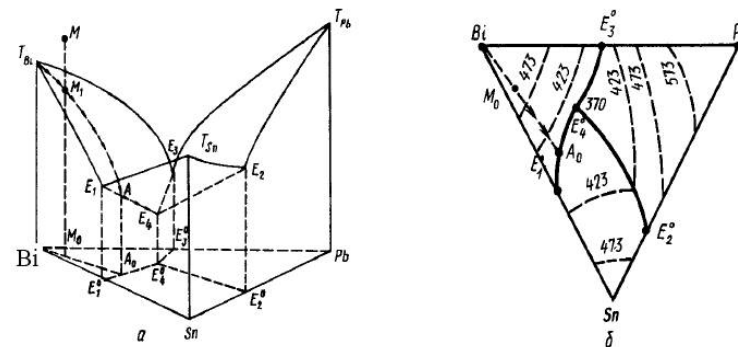


Рисунок 9. Діаграма стану системи олово – вісмут – свинець з потрійною евтектикою: а – просторова діаграма; б – ізотермічні проекції при різних температурах

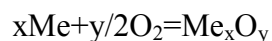
Розсікаючи об'ємну діаграму горизонтальними площинами при кількох температурах і проектуючи лінії їхнього перетину з поверхнями ліквідусу на підставу призми, одержимо ряд ізотермічних проекцій, що дозволяють судити про рельєф поверхні ліквідусу і вивчати процес виділення різних фаз при кристалізації розплавів. Точки E_{01} , E_{02} , E_{03} характеризують склади відповідних подвійних евтектик. Точка E_{04} відповідає складу потрійної евтектики.

При охолодженні розплаву Bi – Sn – Pb, який характеризується на ізотермічній проекції фігуративною точкою M_0 , почнуть виділятися

кристали Ві. При подальшому охолодженні розплаву його склад буде змінюватися по прямій M_0A_0 ; при цьому співвідношення концентрацій Sn і Pb у ньому буде сталим. У точці A_0 з розплаву поряд із кристалами Ві виділяються кристали Sn ($\Phi = 3$). Число ступенів свободи дорівнює одиниці ($C = 4 - 3 = 1$). Кожній температурі відповідає розплав визначеного складу. Далі шлях кристалізації піде по лінії A_0E_{04} . У потрібній евтектиці E_{04} співіснують кристали всіх трьох компонентів і розплав. Система складається з чотирьох фаз і є інваріантною ($C = 4 - 4 = 0$). Усі фактори, що визначають стан системи (температура і склад фаз), залишаються сталими доти, поки маються чотири фази. Коли весь розплав закристалізується і залишаться три тверді фази, температура системи знову буде знижуватися. Шлях кристалізації $M_0A_0E_{04}$ закінчується в точці E_{04} .

Корозія металів. Корозія - це процес руйнування металів внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Метали при цьому окиснюються і утворюють продукти корозії, склад яких залежить від умов перебігу процесу. Корозія призводить до суттєвих матеріальних втрат внаслідок руйнування металічних частин машин та металічних конструкцій, корпусів суден, морських споруд, цистерн тощо. Щорічні втрати металів внаслідок корозії складають близько 10% від об'ємів їх добування. При цьому вартість самого зруйнованого металу може складати лише невелику частку загальних збитків, зумовлених витратами на ремонт обладнання, ліквідацію наслідків можливих аварій та ін. Тому вивчення даного явища та розробка методів захисту металів від корозії має велике теоретичне і практичне значення.

За механізмом процесів руйнування металів корозію розрізняють як хімічну й електрохімічну. Хімічна корозія - це процес взаємодії металу з агресивним середовищем, яке не проводить електричний струм. Найчастіше це - високотемпературна або газова корозія та корозія в неводних середовищах. Метали, що використовуються як конструкційні матеріали, окиснюються киснем уже за звичайних температур, на їхній поверхні з'являється шар оксидів, який гальмує подальший процес окиснення:



Відповідно до законів хімічної термодинаміки ця реакція, як і інші реакції, може відбуватись за умови зменшення вільної енергії Гіббса, тобто коли $\Delta G < 0$. Значення ΔG утворення оксидів за стандартних умов наведені в довідниках або можуть бути розраховані, виходячи із

стандартних величин ентальпій утворення оксиду та значення ентропій реагентів та продукту реакції. Для переважного числа металів утворення оксидної плівки за стандартних умов є термодинамічно можливим. Оксидні плівки за цих умов не виникають лише у благородних металів (золото, платинові метали). Якщо ж умови відрізняються від стандартних, на рівновагу реакції впливає парціальний тиск кисню та температура. За тих умов, які практично реалізуються під час експлуатації металевих виробів, більшість металів реагує з киснем, тобто піддається хімічній корозії.

Механізм газової корозії досить складний, і швидкість її залежить від багатьох факторів. Спочатку на поверхні металу утворюється дуже тонка оксидна плівка. Далі швидкість окиснення металів залежить від дифузії реагентів крізь цю плівку. Зазвичай до зовнішньої поверхні плівки дифундують не атоми, а катіони металу, які вже існують у кристалічній решітці металу. Катіони мають менші розміри, ніж атоми, і тому швидкість їх дифузії крізь оксидну плівку більша, ніж у атомів. У тому ж напрямку рухаються електрони металу. Молекули кисню розпадаються на атоми, і ці атоми, розміри яких менші, ніж у молекул, дифундують назустріч катіонам металу. Атоми кисню приєднують електрони ($O + 2\bar{e} = O^{2-}$), далі іони O^{2-} сполучаються з катіонами металу і утворюють оксид, внаслідок чого оксидна плівка потовщується. Швидкість корозії залежить від суцільності і дифузійної здатності оксидної плівки.

Суцільність оксидної плівки металу можна наближено оцінити, використовуючи об'ємний коефіцієнт α , який дорівнює відношенню об'єму оксиду до об'єму металу, що витрачається на утворення оксиду:

$$\alpha = V(Me_xO_y)/V(Me)$$

У цьому рівнянні $V(Me)$ та $V(Me_xO_y)$ можна визначити як відношення молярної маси речовин до їх густин. Метали, у яких $\alpha < 1$, не можуть давати суцільні плівки. Це - лужні й лужноземельні метали, які швидко руйнуються на повітрі. Суцільні і стійкі плівки утворюються, коли $1,2 < \alpha < 1,6$. Для таких металів (*Al, Co, Ni, Mn, Cr*) при збільшенні товщини плівки газова корозія істотно уповільнюється. Якщо значення $\alpha > 1,6$, оксидні плівки внаслідок внутрішніх напруг легко відшаровуються від поверхні металу (прикладом може бути залізна окалина).

Розрізняють тонкі, середні та товсті плівки. Тонкі плівки мають товщину не більшу 40 нм, їх утворення можна встановити лише за допомогою спеціальних методів. Більш товсті плівки стають видимими

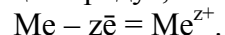
завдяки їх забарвленню. Товсті плівки можуть розтріскуватись, що зменшує їх захисні властивості. Важливе значення має не тільки товщина плівки, але й її механічні властивості (міцність, пружність) та хімічна стійкість. За низьких температур окиснення більшості конструкційних металів іде звичайно доти, доки оксидна плівка не досягне деякої граничної за даних умов товщини, після чого корозія практично припиняється. За високих температур відбувається подальше окиснення металу. Це зумовлено прискоренням дифузії реагентів крізь оксидну плівку, у деяких випадках за високих температур оксидні плівки випаровуються. Прикладами можуть бути молібден, вольфрам і реній, вищі оксиди яких є леткими.

Крім кисню, з металами можуть активно реагувати деякі інші гази: фтор, хлор, сірководень, сульфур (IV) оксид, оксиди нітрогену тощо, їх агресивність до металів залежить від природи реагентів. Так, алюміній, нержавіюча сталь стійкі до кисню, але швидко руйнуються в атмосфері хлору. Корозія нелегованої сталі у вихлопних газах двигунів залежить від співвідношення CO і O_2 . Корозія прискорюється з ростом концентрації кисню; наявність CO , навпаки, уповільнює корозію. Нікель швидко руйнується в атмосфері SO_2 , а мідь, навпаки, стійка до дії цього газу.

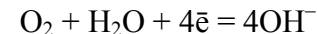
Електрохімічна корозія відбувається на межі поділу метал – розчин електроліту. Процеси, що відбуваються під час електрохімічної корозії, подібні тим, які спостерігаються в гальванічних елементах. Корозійні гальванічні пари виникають, коли два різних метали контактують між собою та з розчином електроліту; контактними парами можуть бути метал та домішки, яким властива металічна провідність, наприклад карбіди, нітриди, силіциди d - елементів. Головною відмінною звичайних гальванічних елементів та корозійних гальванічних пар є відсутність в останньому випадку зовнішнього електричного ланцюга, тобто корозійні гальванічні елементи є короткозамкненими.

Електролітами в гальванічних елементах під час корозії в природному оточуючому середовищі є солі, що містяться в ґрунтових водах та в морській воді, деякі основи - $Ca-(OH)_2$ та кислоти: H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S (ці кислоти в невеликих кількостях присутні навіть у дощовій воді).

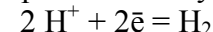
У всіх випадках метал, що кородує, окиснюється (анодний процес):



Окисниками можуть бути кисень повітря, гідроген-іони H^+ , рідше – інші реагенти. Корозія за участю кисню:

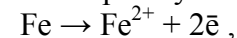


називається кисневою деполяризацією, за участю гідроген-іонів:

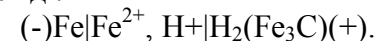


водневою деполяризацією.

Катодні процеси (відновлення) можуть перебігати з достатньою швидкістю, коли домішки, що містяться на катодних ділянках металу, не тільки мають металічну електричну провідність, але й каталітичні властивості. Схему процесу корозії можна розглянути на прикладі сталі, в якій здійснюється контакт заліза і цементиту (карбіду феруму Fe_3C). Під час стикання з розчином електроліту залізо переходить у розчин:



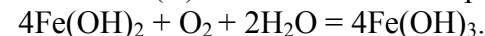
а електрони - на цементит. У кислому середовищі на поверхні цементиту відновлюється водень. Рівновага між іонами Fe^{2+} і залізом зміщується в бік іонів Fe^{2+} , які накопичуються в розчині. Електрохімічну схему корозійного елемента в цьому випадку можна записати в такому вигляді:



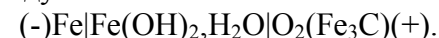
У лужному й нейтральному середовищах на цементиті відновлюються не іони гідрогену H^+ , а розчинений у воді кисень, продуктом відновлення якого є пероксид - іони OH^- . Іони Fe^{2+} , що утворюються під час розчинення заліза, сполучаються з іонами OH^- :



а утворений гідроксид заліза (II) окиснюється до гідроксиду заліза (III):



Електрохімічна схема корозійного елемента в цьому випадку набуває іншого вигляду:



Відновлення водню і кисню під час корозії металів може відбуватись одночасно.

Розглянемо термодинамічні умови, за яких можливою стає корозія з водневою і кисневою деполяризацією. Як і інші окисно-відновні процеси, корозія відбувається, якщо окисник має більш позитивний потенціал, ніж відновник, тобто $\varphi_{ок} - \varphi_{відн} > 0$. Під час виділення водню його тиск за звичайних умов має бути не меншим атмосферного. Якщо взяти, що $P(H_2) = 1$ атм, то для розрахунку потенціалу відновлення водню можна застосувати рівняння, причому, оскільки: $\varphi^0(H^+/H_2)=0$, то $\varphi(H^+/H_2) = -0,059pH$; при $pH=7$ $\varphi^0(H^+/H_2) = -0,41В$. У нейтральному середовищі, а в кислому - значення потенціалу наближаються до 0 В.

Стандартні потенціали таких конструкційних металів, як залізо, алюміній, цинк, є більш негативними. Крім того, треба враховувати, що концентрації іонів цих металів в оточуючому метал розчині значно менші, ніж стандартні, тому потенціали металів зміщуються до ще більш негативних значень. Отже, воднева деполяризація під час корозії цих металів є принципово можливою. Для металів, у яких значення потенціалів більш позитивні, ніж потенціали відновлення водню (срібло, золото та ін.), воднева деполяризація не відбувається.

Для наведеної вище реакції відновлення кисню значення потенціалу за стандартних умов може бути розраховане за формулою:

$$\varphi = \varphi_0 + (0,059/z) \lg(\alpha_{\text{ок}}/\alpha_{\text{від}}) = 0,401 + 0,059/4 \lg P_{\text{O}_2}/\alpha_{\text{ОН-}}$$

Парціальний тиск кисню в атмосфері близький до 0,2 атм., концентрація іонів OH^- у нейтральних розчинах 10^{-7} моль/л. Якщо підставити ці значення в формулу, дістанемо значення потенціалу відновлення кисню +0,804 В. У лужному середовищі згідно з цією формулою потенціали дещо зменшуються, наближаючись до +0,4 В. У кислому середовищі значення потенціалів зростають до величини +1,23 В. Всі ці величини більш позитивні, ніж у переважної більшості конструкційних металів. Тому корозія цих металів може відбуватись з кисневою деполяризацією. Лише благородним металам відповідають більш позитивні потенціали, і вони за цих умов не кородують.

Швидкість корозії може бути визначена як кількість металу, що втрачається внаслідок корозії за одиницю часу з одиниці поверхні. Швидкість корозії пропорційна густині корозійного електричного струму. Згідно з законом Ома сила корозійного електричного струму залежить від різниці електродних потенціалів. Але цей фактор не єдиний, оскільки корозія є складним багатоступінчастим процесом. Швидкість корозії залежить від швидкості найбільш повільної (лімітуючої) стадії.

Корозійні гальванічні елементи є короткозамкненими, тому рух електронів від анода до катода не може бути лімітуючим процесом. Рух іонів у розчині також найчастіше не є лімітуючою стадією, оскільки відстані між електродами мікрогальванічних корозійних пар невеликі. Винятком тут можуть бути лише розчини з незначною концентрацією електролітів. Найчастіше лімітуючою стадією корозії є процес катодного відновлення окисника, рідше – реакції анодного окиснення металу або обидва ці процеси одночасно.

Розглянемо найбільш характерний випадок з кисневою деполяризацією. Розчинність кисню у воді невелика: за температури 298

К та тиску 0,21 атм. або 21 кПа (парціальний тиск кисню в повітрі) вона складає лише $0,24 \cdot 10^{-6}$ моль в 1 см^3 . Тому швидкість катодного відновлення кисню визначається швидкістю його дифузії до поверхні металу. Швидкість дифузії в свою чергу залежить від температури і товщини шару електроліту. Швидкість дифузії зростає під час перемішування, оскільки зменшується товщина шару розчину, крізь який дифундує кисень. Крива залежності швидкості від температури проходить через максимум за 343...353 К. Це зумовлене тим, що за нагрівання збільшується коефіцієнт дифузії кисню, але зменшується його розчинність у воді.

Метали, потенціали яких більш негативні, ніж потенціал водневого електрода, кородують як з поглинанням кисню, так і виділенням водню. Якщо кисень у системі відсутній або швидко витрачається (наприклад у закритій системі), переважатиме корозійний процес з водневою деполяризацією. Навіть за наявності кисню швидкість виділення водню в кислому середовищі може бути більшою, ніж процес поглинання кисню. Швидкість переміщення іонів H^+ у водних розчинах досить висока, тому дифузія цього іона до поверхні металу не може бути лімітуючою стадією. Швидкість процесу залежить від самої реакції відновлення ($\text{H} + \bar{e} = \text{H}$) або сполучення атомів водню з утворенням молекули ($\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$). Швидкість виділення водню збільшується зі збільшенням температури та концентрації іонів H^+ (зменшенням значень рН).

На швидкість процесу значно впливає природа катодних ділянок. Присутність таких металів, як кобальт, нікель та деяких інших, що є каталізаторами реакцій за участю водню, прискорює реакцію відновлення водню, а, отже, і процес корозії. Інші метали (Pb , Sn , Cd та ін.) не каталізують процесу відновлення водню, і корозія відбувається повільно.

Іноді процеси корозії лімітуються катодними реакціями. Зазвичай це спостерігається для металів, здатних до пасивації (хрому, алюмінію, титану, цирконію та ін.). Пасивацією металу називається стан його підвищеної корозійної стійкості, зумовлений гальмуванням анодного процесу. Ці метали, як правило, мають досить великі негативні значення стандартних потенціалів, і можна було б чекати, що вони будуть піддаватись швидкій корозії як з водневою, так і кисневою деполяризаціями. Але на їх поверхні утворюються захисні плівки (найчастіше оксидні), які є хімічно стійкими й інертними, мають високу

щільність і тому гальмують процес корозії, переводячи метали в пасивний стан.

Швидкість корозії значною мірою залежить від природи електроліту в розчині, що контактує з корозійною гальванічною парою. Наявність у ньому окисників, які можуть взяти участь у катодному процесі, прискорює цей процес і тому збільшує швидкість корозії. З іншого боку, під дією окисників на поверхні металу може утворитись або потовщуватись оксидна плівка, що призведе до його пасивації. Наявність деяких іонів, наприклад Cl^- , навпаки, прискорює процес корозії. Це пояснюється тим, що ці іони добре адсорбуються поверхнею металу і витискують реагенти, що пасивують метали. Вони також зв'язують катіони металів у розчинні хлоридні комплекси і тому прискорюють перехід металу в розчин. Ці іони мають великий вплив на швидкість корозії заліза, хрому, алюмінію та деяких інших металів.

Захист металів від корозії може здійснюватись різними методами. Вибір методу залежить від його ефективності та економічної доцільності. Найчастіше застосовують такі методи, як легування металів, нанесення захисних покриттів, електрохімічний захист, зміна властивостей корозійного середовища.

Легування металів - ефективний, хоча і дорогий метод боротьби з корозією. Леговані сплави містять компоненти, що гальмують анодний процес окиснення завдяки утворенню на їх поверхні захисних оксидних плівок. Найбільш відомим є приклад нержавіючих сталей. Такі сталі містять до 18% Cr , до 10% Ni , до 1% титану (інше - залізо). Вони не піддаються корозії не тільки при дії природних вод, але й в розчинах слабких кислот та лугів. Деякі леговані сплави є стійкими до газової корозії за високих температур, тобто є жаростійкими. Так, хром та кремній підвищують жаростійкість сталей. Сплави, що містять до 12% хрому, а також молібден і кремній, застосовують для виготовлення парогенераторів, лопаток газових турбін, двигунів внутрішнього згоряння. Сплав на основі заліза, що містить 30% Cr , 5% Al та 0,5% Si , стійкий на повітрі до 1300°C. Його застосовують для виготовлення спіралей електричних печей.

Захисні покриття - це штучно утворені на поверхні металу шари матеріалів, які запобігають процесу корозії завдяки тому, що не допускають контакту металу з агресивним середовищем. Ці покриття можуть мати як органічну, так і неорганічну природу.

Неорганічними емаллями покривають багато чорних та кольорових металів. Найчастіше - це силікатні матеріали, які в розплавленому стані

наносять на поверхню металу. Емалі є хімічно стійкими, але крихкими. Вони розтріскуються при деформаціях, ударах та різкій зміні температури. Ряд захисних неорганічних покриттів створюють хімічною обробкою поверхні металу.

Інгібітори - це речовини, при введенні яких в агресивне середовище, що контактує з металом, швидкість корозії значно зменшується. За механізмом дії інгібітори можна розділити на анодні й катодні. До анодних інгібіторів відносять окисники (дихромат натрію, нітрит натрію), які пасивують метал завдяки утворенню щільної оксидної плівки. Катодні інгібітори - це, найчастіше, органічні сполуки (наприклад, формальдегід, диетиламін), що адсорбуються на активних каталітичних центрах катодних ділянок, внаслідок чого значно зменшується швидкість катодного процесу.

Електрохімічні методи захисту металів найбільш ефективні, коли метал контактує з розчином, що має достатню іонну електропровідність. Використовуються для захисту кабелів, підземних трубопроводів та великих металоконструкцій, що знаходяться у водних середовищах (корпуси суден, мости, хімічне обладнання тощо). Суть такого способу захисту металу полягає в тому, що на нього подається негативний потенціал від зовнішнього джерела постійного струму. Позитивний полюс цього джерела струму підключають до допоміжного електрода (малоцінного залізного виробу), зануреного у те ж середовище. В результаті припиняється перехід іонів металу, що захищають від корозії, у розчин і його корозія припиняється. На цьому металі відновлюються іони H^+ або розчинений кисень. Допоміжний електрод поступово розчиняється, і його замінюють іншим. Якщо допоміжний електрод виготовлений з більш активного металу, ніж той, що захищають, виникає гальванічний елемент, в якому метал, який захищають, виконує функцію катода, і він корозії не піддається. В цьому випадку відпадає необхідність у зовнішньому джерелі струму. Такі допоміжні електроди називають протекторами, їх виготовляють з магнію, алюмінію, цинку або із сплавів цих металів.

Для металів, що легко пасивуються, використовують анодний захист. На цей метал подають позитивний потенціал від зовнішнього джерела струму, на ньому відбуваються процеси окиснення і виникають оксидні плівки, що гальмують корозійні процеси. Прикладом може бути анодний захист нержавіючої сталі в кислому середовищі.

Біохімія металів. До групи десяти біметалів входять такі елементи, як кальцій, магній, натрій, калій, залізо, манган, мідь, цинк, кобальт та

молібден. Серед них перші чотири є катіонами сольового складу (головні іони), один біогенний елемент – залізо і п'ять мікроелементів. До мікроелементів належать елементи, вміст яких у живих організмах $\leq 10^2$ %. Однак цей поділ умовний, ряд елементів поглинається ними в менших кількостях, хоча деякі організми нагромаджують їх більше, ніж $10^2\%$. Тому тепер у поняття «мікроелемент» вкладають не тільки його кількісний вміст в організмах, а і роль у перебігу біохімічних процесів.

Один мікроелемент виконує, як правило, декілька функцій (наприклад, полі функціональний мікроелемент – цинк). Разом з тим одну фізіологічну функцію можуть виконувати різні елементи, отже вони до певної міри можуть заміщати один одного. Сумісне знаходження різних мікроелементів у живих організмах може підсилювати (синергізм) або послабляти (антагонізм) дію одного з них. Самі організми вимогливі до: певної концентрації мікроелемента в навколишньому середовищі; форм їх сполук; співвідношення між поглинутими мікроелементами. Невиконання цих вимог призводить до порушення різних біохімічних процесів, навіть до ендемічних захворювань.

Між клітинними структурами метали розподіляються за Е.А.Бойченко так:

Клітинні структури	Метали
Рибосоми	Mg, Ca, Mn
Ядра	Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu, Mo
Хлоропласти	Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Mo
Мітохондрії	Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu
Вакуольний сік	Ca, Mg, K, Na
Стінки клітин	Si, Ca, Mg, Al

Метали виконують функції каталізаторів біохімічних реакцій, відіграють роль у підтримці тургору і проникності цитоплазми, є центрами електричних і радіоактивних процесів у клітині. Кількість металів, які надходять у рослину, неоднакова і залежить від виду рослин:

Рослини	Fe	Mn	Cu	Zn	Mo	Co
Озима пшениця (зерно)	4,0	3,4	0,72	1,82	1,035	7,9
Яра пшениця (зерно)	5,8	4,9	0,75	2,21	0,035	8,1
Картопля (бульби)	7,7	0,73	0,73	1,01	0,052	8,8

Середній вміст молібдену у рослинах 10^{-4} %. Це менше ніж інших мікроелементів. Кларк молібдену в літосфері $1,1 \cdot 10^{-4}$ %. Підвищений вміст виявлений в кислих вивержених породах і осадових, багатих органічною речовиною (вугілля, глини, сланці). В ультраосновних породах молібдену мало. В магматичних процесах геохімія молібдену визначається розмірами Мо (IV), тому характерний зв'язок молібдену з вольфрамом, оловом, ураном. Вони концентруються в ільменіті, магнетиті.

Основними валентностями елементу є (IV) і (VI). Похідні молібденової кислоти добре розчинні в лужному середовищі. У кислому середовищі міграційна властивість металу різко знижується по причині поганої розчинності сполук. Осаджується молібден із розчинів сірководневої кислоти, утворюючи основний промисловий мінерал молібденіт MoS_2 . В кисневих водах біосфери міститься 10^{-6} - 10^{-7} г/л молібдену, що відповідає коефіцієнту водної міграції 5. Його вміст ($2 \cdot 10^{-4}$ %) у більшості типів ґрунтів сталий, він рівномірно розподіляється по профілю ґрунту. В гумідних ландшафтах з слабко кислими водами молібден малорухливий, так як адсорбується гідроксидами заліза і алюмінію, фіксується фосфатами і колоїдами. Води таких ландшафтів містять не більше $2 \cdot 10^{-6}$ г/л молібдену. В лужних водах степів і пустель молібден більш рухливий. Тут за рахунок випаровування концентрація молібдену у воді 10^{-5} г/л, в солоних водах – 10^{-3} г/л. В гумідних ландшафтах з кислими ґрунтами відчувається дефіцит молібдену. У річкових водах молібдену мало 10^{-8} г/л. У морській воді 10^{-6} г/л, але накопичується у мулах з сірководневим зараженням. У ноосфері молібден почали широко використовувати в ХХ столітті (технофільність висока $6 \cdot 10^8$). КПБ дорівнює 1. В біосфері молібден енергійно мігрує і концентрується. Геохімія його тут пов'язана з живою речовиною і продуктами її розпаду. Це важливий біоелемент, середній вміст його в організмах $2 \cdot 10^{-5}\%$. Це метал - компонент багатьох ферментів. Він приймає участь у вуглеводневому, азотному і фосфорному обміні, синтезі вітамінів і хлорофілу, підсилює інтенсивність фотосинтезу. Зазвичай молібден нагромаджується в листях, деколи – в стеблах рослин; найбільше в бобових. Нестача молібдену може призвести до зменшення здатності утворювати суцвіття. До формування ниткоподібного листя, до зникнення хлорофілу в рослинах, до в'янення верхніх листочків у капусти, до скручування листя у картоплі і томатів.

В організмі тварин і людини молібден підвищує активність ферментативних реакцій. Він входить до складу ферментів альдегідоксидази і ксантинооксидази, що приймають участь у перетворенні пуринових основ до сечової кислоти. У районах, де молібдену багато у ґрунті, спостерігається токсикоз людини і тварин. Серед населення цих районів поширена ендемічна подагра.

Середній вміст марганцю у рослинах $10^{-1}\%$, його кларк – $10^{-1}\%$, КБП – 0,1-1000. У клітинах рослин найбільша його кількість міститься в цитоплазмі. Він входить до складу багатьох ферментів, хлорофілу, активізує їх утворення. Елемент бере участь у процесах фотосинтезу, дихання, в нітрогенному, фуksiновому та нуклеїновому обміні. Він має високий окисно-відновний потенціал, тому відіграє специфічну роль у підтриманні в клітинах рослин необхідних окисно-відновних умов. Активність марганцю визначається в організмах його співвідношенням з іншими елементами, особливо з ферумом. При надлишку марганцю двовалентне залізо переходить у тривалентне, яке накопичується у вигляді орґанофосфорного феруму і рослина починає відчувати нестачу останнього.

Марганець бере участь у процесах ґрунтоутворення: синтезі гумусу, глиноутворенні, оглеєнні; утворенні ілювіальних горизонтів, гідрогенній акумуляції конкрецій. У цих процесах марганець поглинається, а при опідзолені та осолодінні – виноситься з ґрунту. У кислих ґрунтах утворюються розчинні фосфати марганцю, у нейтральних та слабко лужних – важкорозчинні. Оксид марганцю (IV) у ґрунтах має негативний заряд, тому поглинає катіони, внаслідок чого осаджується у вигляді гелю разом з залізом і алюмінієм. Ґрунтові горизонти, збагачені ферумом, особливо ілювіальні, містять підвищену кількість марганцю. Однак рослинам найбільш доступний марганець, що знаходиться в перегнійних горизонтах, де він зустрічається у вигляді двовалентного марганцю. Концентраторами металу є ті рослини, які багаті на таніди й алкалоїди. Недостача елемента стримує ріст і розвиток рослин. Винесення мангану урожаєм залежить від особливостей рослин і становить 0,35-4,5 кг/га. Вміст цього елемента в рослинах досягає 400 мг на 1 кг сухої речовини, тобто його значно більше, ніж інших мікроелементів. При нестачі у ґрунті мангану з'являється сіра плямистість листків у злакових культур та хлороз у кукурудзи, цукрових буряків, зернобобових рослин, тютюну, хмелю і бавовнику. У цукрових буряків загальний безмарганцевий хлороз супроводжується почорнінням і підгоранням країв листової пластинки.

У тварин, яким згодовують збіднені на мангам корми, зокрема в поросят, виникає кульгавість, внаслідок чого вони катастрофічно зменшують продуктивність. У курчат деформуються кінцівки і крила, в теличок і корів проявляється яловість. Усі ці захворювання можна вилікувати, вводячи до кормових раціонів незначну кількість марганцевих сполук.

Потреба організму дорослої людини в марганці становить 0,1 мг на 1 кг ваги тіла, а в дітей 0,2-0,3 мг. Марганець впливає на діяльність залоз внутрішньої секреції: при його нестачі пригнічуються функції гормонів гіпофізу, що зумовлюють нормальне функціонування молочних залоз. Марганець впливає на процеси окиснення, підвищує моторну функцію та сприяє довголіттю організму. Цей елемент покращує процеси кровотворення, поліпшує вуглеводневий і жировий обмін – викликає зменшення рівня цукру у крові, запобігає діабету і відкладанню жирів в організмі. Марганець сприяє виведенню з організму нітрогену, беручи участь у білковому обміні речовин. Він активізує такі ферменти, як каталазу, аргіназу, амілазу крові, карбоксил азу, фосфоестеразу, дипентазу.

Надмірна кількість сполук марганцю отруйна для живих організмів. При хронічному отруєнні ним людей уражується центральна нервова система, виникає «марганцева пневмонія». Тварини хворіють на рахіт і кульгавість, з якими успішно можна боротися з допомогою вітаміну С. Водночас, марганець є ефективним засобом для лікування набрякання, нервових захворювань, бруцельозу, підвищення стійкості організму проти інфекційних хвороб.

Міді у рослинах майже на порядок більше ніж у літосфері ($10^{-2}\%$). Це елемент слабого нагромадження та середнього захоплення. Кларк $4,7 \cdot 10^{-3}\%$, КБП -1,0-0,1. У природі зустрічається одновалентна і двовалентна мідь. Мідь у ґрунтах може бути у водорозчинній формі, обмінній і поглинутій колоїдами.

Мідь бере участь в утворенні 19 ферментів, у процесах дихання, фотосинтезу, засвоєння молекул азоту, біосинтезу хлорофілу. Вона здійснює позитивний вплив на засухостійкість та морозостійкість рослин. При нестачі міді з'являються суховерхість плодових дерев (екзентема) та «біла чума» з характерним побілінням кінчиків листків, посиленням кушінням злакових рослин, пригніченням формування зернівок, появою порожньо зернистості в колосках.

Мідь входить до складу ферментів поліфенолоксидази, аскорбатоксидази, лактази та активізує синтез вітамінів групи В.

Нестача міді пригнічує синтез білків, внаслідок чого на болотних і торфових ґрунтах голодування на цей елемент призводить до різкого зменшення урожаю зерна. Винос міді урожаєм різних культур становить 10-170 г/га, а вміст її у рослинах досягає 12-20 мг/кг сухої речовини. При нестачі міді в кормах у тварин розвивається недокрів'я, спостерігається розлад шлунка, молоді тварини хворіють на рахіт. В організмі тварин і людини мідь найбільше локалізується в печінці. Мідь сприяє підсиленню ростових процесів, нормалізації функцій залоз внутрішньої секреції, зменшенню цукру в крові людей, хворих на діабет.

Вміст кобальту в золі рослин $4 \cdot 10^{-4}\%$, в сухій речовині -0,05-11,6 мк/кг. У ґрунтах кобальту від 0,4-4,0 мг/кг, в тому числі у формах, що засвоюються рослинами 0,12-3,0 мг/кг. Кларк кобальту складає $1 \cdot 10^{-3}\%$, а його КБП =0,1. Це типовий розсіяний елемент. Він бере участь в утворенні металоферментів, проявляє велику активність у біохімічних процесах. Він задіяний в утворенні у тваринних організмах вітаміну B_{12} та входить до його складу. Цей метал підтримує нормальний обмін речовин, запобігаючи атеросклерозу. Кобальт підвищує активність ферментів дипентидаз, аргіназ і фосфатаз, сприяючи процесам кровотворення. У рослин кобальт переважно нагромаджується в генеративних органах, він сприяє проростанню пилку. Підвищений вміст кобальту викликає у рослин безпелюсткову анемонію. Систематична нестача кобальту у людини і тварини призведе до акальтозу – сухотка або «лизуха» (руйнування волосного покриву) і до порушення функцій печінки (анемія).

Середній вміст цинку у рослинах $1 \cdot 10^{-2} \%$ (у золі). У висушеній рослині вміст цинку від 15 до 70 мг на 1 кг, а в організмах тварин – від 30 до 90 мг на 1 кг маси, в крові – 9 мг/л. У ґрунтах вміст цинку не перевищує 65 мг/кг, а в засвоюваних формах -0,03-20,0 мг/кг ґрунту. Кларк цинку складає $8,3 \cdot 10^{-3}\%$, КБП -10. Цинку багато в зернах злаків, бобових культурах, грибах, висівках. У культурних рослинах цинку менше ніж у інших. Багато його в хвойних, лишайниках та отруйних грибах. Цинкова нестача в різних рослин проявляється неоднаково: у цитрових-плямистість листя, у плодових культурах – дрібнолистість та розеточність, у цитрусових – плямистість листя, у кукурудзи – хлороз, у томатів – скручування листя та черешків. Цинк позитивно впливає на жаростійкість рослин і формування зернівки пшениці в умовах сухотії, де він сприяє нагромадженню в квітках органічних кислот як захисних речовин.

Цинк входить до складу багатьох ферментів, гормонів, еритроцитів. Він сприяє видаленню з організму вуглекислого газу, впливає на розвиток та функцію статевих залоз і підшлункової залози. Цинк впливає на чіткість зору людини. Вміст цинку в організмі тварин становить 0,003 %. Організм дорослої людини потребує 12-16 мг цинку на добу, а дітей – 4-6 мг.

Контрольні питання і задачі

1. Чому сульфід кобальту не розчиняється в розбавленій соляній кислоті, але розчиняється при нагріванні в азотній? Напишіть рівняння реакції.
2. Під час аналізу зразка цинкового пилю з 0,2245 г його при взаємодії з кислотою утворилося 63,8 мл водню (н.у.). Обчисліть процентний вміст цинку й оксиду цинку в зразку цинкового пилю.
3. У складі однієї з поліметалічних руд є 30% цинку і 1,5% міді. Ці метали перебувають у вигляді сполук із сіркою, в яких цинк двовалентний, а мідь одновалентна. Обчисліть процентний вміст кожної із сірчистих сполук у зразку такої руди.
4. Техногенні потоки сполук цинку, міді, марганцю і кобальту в біосфері.
5. Міграція цинку, міді, марганцю і кобальту в ґрунтовому профілі.
6. Фізіологічна роль мікроелементів.
7. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких мідь була б катодом, а в другому – анодом. Написати рівняння реакцій, що відбуваються при роботі цих елементів і визначити стандартне значення ЕРС.
8. Скласти рівняння електродних процесів, що відбуваються при електролізі розплавів $NaOH$, $NiCl_2$ з вугільними електродами.
9. Скласти схеми електролізу водних розчинів H_2SO_4 , $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$ з інертними електродами.
10. Скласти схеми електролізу водного розчину $ZnCl_2$ з а) інертними електродами, б) цинковим анодом.
11. При рафінуванні міді струм силою 25 А виділяє за 10 год. 275 г міді. Розрахуйте вихід міді за струмом.

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).

s-Елементи I групи дістали назву лужні метали, оскільки їх гідроксиди є найсильнішими серед відомих лугів. Ці метали – найактивніші серед металів і найбільш електропозитивні серед елементів, тобто вони найлегше відщеплюють свій єдиний валентний електрон і перетворюються на позитивно заряджені катіони. Саме тому у природі вони трапляються тільки в зв'язаному стані. Добувають лужні метали за відсутності води – переважно електролізом, розплавів їхніх сполук та елементотермічними методами.

s-Елементи II групи представлені також дуже активними металами, однак вони все-таки дещо поступаються за активністю лужним металам. Якщо серед лужних металів своєю поведінкою від інших істотно відрізняється літій, то відмінностей у властивостях s-елементів II групи значно більше. Особливо відрізняється берилій, який виявляє амфотерні властивості. Низку особливостей має магній. Окрему підгрупу дуже подібних між собою металів утворюють кальцій, стронцій, барій та радій, які носять назву лужноземельні метали. Походження такої назви зумовлене лужною реакцією у воді їхніх оксидів (за термінологією алхіміків - "земель").

Як лужні метали, так і s-елементи II групи у природі трапляються лише у зв'язаному стані, переважно у вигляді солей оксигеновмісних кислот та силікатів. Їх також добувають електролізом розплавів і елементотермічними методами. Лужні, лужноземельні метали і магній часто використовують для добування інших елементів металотермічним методом. Природні мінерали цих елементів, а також штучно добуті різноманітні сполуки s-елементів широко застосовуються на практиці.

Лужні метали

До s-елементів I групи належать Літій Li, Натрій Na, Калій K, Рубідій Rb, Цезій Cs і Францій Fr. У періодичній таблиці ці елементи розміщені на початку періодів, починаючи з другого. В електронних конфігураціях валентних підрівнів їхніх атомів є тільки один s-електрон,

який з'являється після завершення стійкої s^2p^6 -конфігурації електронів атома попереднього інертного газу. У межах попередніх періодів відбувалося стискання атомів, а з появою s-електрона на наступному енергетичному рівні спостерігається стрибкоподібне збільшення атомного радіуса, і тому атоми лужних металів мають найбільші у своєму періоді розміри. Цим пояснюють їхню здатність легко відщеплювати валентний електрон і найменші значення енергій іонізації. Втрачаючи свій єдиний валентний електрон, атоми лужних металів в усіх сполуках набувають єдиного можливого ступеня окиснення +1. Зовнішній електронний шар їхніх однозарядних катіонів, що при цьому (за винятком Літію) має s^2p^6 -конфігурацію та сферичну форму, дуже стійкий, не здатний відчутно деформуватися, а самі катіони – виявляти значну поляризаційну дію. Тому з простими і складними аніонами катіони лужних металів сполучаються переважно іонними зв'язками з деякою часткою ковалентності залежно від природи аніона.

Серед усіх металів лужні метали найбільш електропозитивні і хімічно надзвичайно активні. Їхні гідроксиди MeOH розчинні у воді, їх називають лугами. Ці сполуки роз'їдають шкіру, руйнують тканини, тому належать до їдких. Практично з усіма відовими кислотами лужні метали утворюють солі.

До s-елементів I групи належить радіоактивний елемент Францій, який утворюється внаслідок самочинного радіоактивного розпаду, наприклад актинію, або під час перебігу відповідних штучних ядерних реакцій. Усі нукліди Францію мають малі періоди піврозпаду (найбільший з них становить $T_{1/2} = 21$ хв.). Тому нагромадити значну кількість цього елемента у чистому вигляді важко. Іон Францію в реакціях його осадження, розчинення та іонного обміну поводить себе відповідно до положення, яке займає цей елемент у періодичній таблиці. Деякі характеристики s-елементів I групи наведено в табл. 1.

Таблиця 1 - Характеристика s-елементів I групи

Показник	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Порядковий номер	3	11	19	37	55	87.
Відносна атомна маса	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,905	[223]
Радіус атома, пм	155	189	236	248	267	–
Радіус іона Me^+ , пм	68	98	133	149	165	180
Вміст у земній корі, % (ат.)	0,02	2,64	1,4	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-9}$	–

Лужні метали в природі перебувають тільки у зв'язаному стані. Натрій і Калій належать до найпоширеніших елементів і входять до складу більшості силікатних порід: польових шпатів $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; нефеліну $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; лазуриту $\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}] \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$; мусковіту $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$; цеолітів, лужних рогових обманок тощо. Найважливішими мінералами Натрію є кам'яна сіль NaCl і мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, калію – сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ і карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Величезні кількості NaCl розчинено у воді океанів, морів, солоних озер. Так, загальна концентрація солей Натрію у морській воді становить 3,5-3,7 %, абсолютний вміст натрію $1,5 \cdot 10^{19}$ кг. Іони натрію досить рівномірно розподілені в живих організмах: у плазмі крові – 0,32 %, у кістках – 0,6 %, у м'язах – 0,6-1,5 %. Щоденно людина повинна споживати з їжею 4-5 г натрію у вигляді солі NaCl .

Найважливішими мінералами Літію є сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ та амблїгоніт LiAlPO_4F , але їх поклади досить рідкісні. Рубідій та Цезій практично трапляються виключно як домішки мінералів Калію. Францій у природі в мізерних кількостях виявлено у поліметалічних уранових рудах. Так, на 3 т урану припадає близько 1 г Радію, $0,59 \cdot 10^{-3}$ г Актинію і $1,34 \cdot 10^{-11}$ г Францію.

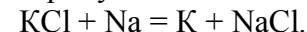
Лужні метали добувають здебільшого електролізом розплавів відповідних солей. Для натрію та калію це – промисловий спосіб добування.

Найбільше промислове значення має натрій, щорічне світове виробництво якого становить близько 200 тис. тонн. Рідкий натрій спливає на поверхні розплаву над катодом і відводиться до нагромаджувального резервуара. Газоподібний хлор пробулькує крізь розплав над анодом. На практиці електролітом зазвичай є суміш ~40 % NaCl і 60 % CaCl_2 . Температура плавлення цієї суміші (580°C) значно нижча, ніж чистого NaCl (800 °C). Витрати електроенергії становлять близько 15кВт·год на 1 кг металічного натрію.

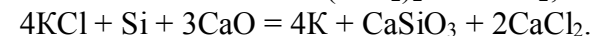
Лужні метали можна виділити з їхніх сполук і суто хімічним способом за допомогою таких сильних відновників, як вуглець, кальцій, Fe_3C за високих температур. Однак застосування такого способу пов'язане з великими технічними труднощами порівняно з електролізом. До розробки електролітичного методу металічний натрій добували відновленням вуглецем із соди:



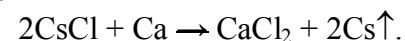
Крім електролізу розплавів калій добувають дією газоподібного натрію на розплав калій хлориду:



Перспективними для добування калію можуть стати алюміно- та силікотермічний способи:



Літій добувають електролізом; розплаву суміші $\text{LiCl} + \text{KCl}$, а рубідій і цезій - вакуумтермічним відновленням їхніх хлоридів металічним кальцієм:



Усі лужні метали легко очищують сублімацією у вакуумі.

Всі лужні метали у вакуумі мають сріблясто-білий колір і характерний металічний блиск. Цезій практично завжди золотисто-жовтий, що пояснюють наявністю в ньому мізерних домішок кисню. Оскільки атоми всіх лужних металів мають тільки один валентний електрон, енергія утворення щільної упаковки просторової ґратки металу відносно мала, тому всі вони дуже м'які (дуже пластичні, легко ріжуться ножом) і мають низькі температури плавлення (табл. 2).

Таблиця 2 - Фізичні властивості лужних металів

Показник	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Густина, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,52	1,89	—
Температура плавлення, °C	180	97,8	63,5	38,7	28,5	—
Температура кипіння, °C	1340	883	776	713	690	—
Твердість (за шкалою Мооса)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	—
Електропровідність (Hg = 1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9	—
E ⁰ , В (Me ⁺ + 1ē → Me)	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923	—

Маючи найбільші розміри атомів у своїх періодах, лужні метали характеризуються малими густинами – літій, натрій та калій легші за воду, а рубідій і цезій – трохи важчі. Безбарвне полум'я пальника лужні метали та їхні леткі сполуки забарвлюють у характерні кольори: літій — у карміново-червоний, натрій – у жовтий, калій – у фіалковий, рубідій – у синювато-червоний, цезій – у синій.

Усі лужні метали мають винятково велику реакційну здатність, тому їх зберігають в ізолюваному від навколишнього середовища стані:

літій – у парафіні, натрій і калій – під шаром гасу, рубідій і цезій – запаяними в ампулах.

Природні натрій і цезій є ізотопно "чистими" – ²³Na і ¹³³Cs. Літій має два стабільні ізотопи, калій – три, рубідій – два.

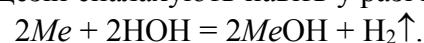
Всі лужні метали характеризуються надзвичайно високою хімічною активністю, яка поступово зростає від літію до цезію. При цьому вони поведуть себе як дуже сильні відновники. Під час взаємодії з неметалами лужні метали утворюють багато різноманітних бінарних сполук іноді незвичного складу (табл. 3). Лужні метали енергійно, з виділенням теплоти розчиняються в ртуті з утворенням амальгам. Амальгама натрію Na(Hg) – рідка речовина в разі невеликого вмісту натрію і тверда — за великої його концентрації. Na(Hg) часто застосовують, як і сам натрій, як сильний відновник.

В атмосфері сухого повітря лужні метали швидко (лише літій досить повільно), тьмяніють, вкриваючись оксидними плівками. При цьому літій перетворюється на оксид Li₂O, натрій утворює пероксид Na₂O₂, а калій, рубідій і цезій утворюють супероксиди загальної формули MeO₂.

Таблиця 3 - Типи бінарних сполук лужних металів з неметаллами

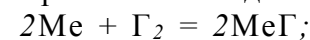
Показник	O	H	F	Hal (Cl, Br, I)	S	N	C	Si	P
Звичайний тип	Me ₂ O	MeH	MeF	MeHal	Me ₂ S	Me ₃ N	–	Li ₄ Si	Me ₃ P
Відношення до води	Утворення гідроксидів	Гідроліз	Гідроліз	–	Гідроліз	Гідроліз		Гідроліз	Гідроліз
Інший тип	Na ₂ O ₂ MeO ₂ MeO ₃ (Na, K, Rb, Cs)	–	MeHF ₂ MeH ₂ F ₃	KI ₃ , KI ₅ ·2C ₆ H ₆ , RbI ₇ ·4C ₆ H ₆ , RbI ₉ ·4C ₆ H ₆	Me ₂ S _n n=2...9	NaNH ₂ Na ₂ NH NaN ₃	Me ₂ C ₂	Li ₂ Si, MeSi (Na, K)	Me ₂ P ₅ Rb,Cs)
Відношення до води	Гідроліз		–	–	Гідроліз	Гідроліз	Гідроліз	Гідроліз	Гідроліз

З водою літій реагує досить активно, натрій – бурхливо, калій – з вибухом, а рубідій і цезій спалахують навіть у разі контакту з кригою:

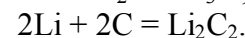
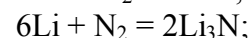
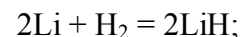


Під час взаємодії з вологим повітрям, що містить CO₂, всі лужні метали перетворюються на карбонати. Взаємодія лужних металів з кислотами відбувається із сильним вибухом.

За звичайних умов лужні метали згоряють в атмосфері фтору і хлору, а в разі слабкого нагрівання взаємодіють і з рештою неметалів:



У деяких реакціях (з воднем, азотом, вуглецем) літій виявляє себе енергійніше, ніж інші лужні метали:



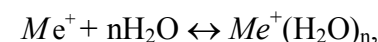
Літій має і найбільше порівняно з рештою металів від’ємне значення стандартного електродного потенціалу у водних розчинах (табл. 2), але цей факт ще не свідчить про те, що літій найактивніший серед лужних металів. Так, вимірювання стандартних електродних потенціалів у розплаві вказує на закономірне зростання активності від літію до цезію.

Особливість поведінки катіона Li⁺ полягає в тому, що хоч він і утворюється з металічного літію з більшою витратою енергії порівняно з іншими лужними металами, але має значно менші розміри, і тому спричинює найбільший поляризаційний вплив на частинки, з якими сполучається. Це приводить до зростання енергії зв’язків в утворених сполуках, що й компенсує витрати на іонізацію літію.

Значення стандартних електродних потенціалів лужних металів у водних розчинах практично не залежить від рН середовища. Високе від’ємне значення стандартного електродного потенціалу літію, яке спостерігається на практиці, зумовлене великою енергією гідратації катіона Li⁺. Електронно-іонна рівновага на електроді:



тим більше зміщується вправо внаслідок гідратації іона лужного металу за схемою:

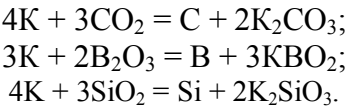


чим більша кількість теплоти виділяється внаслідок цього. Саме тому малий іон Li⁺ енергійно взаємодіє в розчині з водою і його стандартний електродний потенціал має найбільше від’ємне значення серед лужних металів і серед відновників взагалі.

Відновні властивості лужних металів можна проілюструвати численними реакціями. Так, натрій у промисловості застосовують для добування ніобію, танталу, калію:



У лабораторній практиці як відновник часто використовують розчин калію в рідкому амоніаку. Калій і натрій енергійно взаємодіють з оксидами нітрогену, при нагріванні – з СО і СО₂, при високих температурах відновлюють В₂О₃ до бору, Аl₂О₃ – до алюмінію, SiO₂ – до вільного силіцію:



Для всіх лужних металів відомі звичайні оксиди типу *Me*₂O. Це тверді речовини з такими характеристиками:

Оксид	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Колір	Білий	Білий	Білий	Жовтий	Оранжевий
Теплота утворення, ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	–598,3	–414,2	–359,8	–330,5	–318

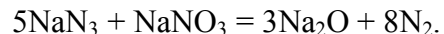
Тільки оксид Li₂O утворюється внаслідок безпосередньої взаємодії елементів, решта – непрямыми способами. Теплоти їх утворення поступово зменшуються від літію до цезію, тобто найменший катіон Li⁺ дає найстійкіший "звичайний" оксид.

Хімічну поведінку літію, натрію, калію, рубідію та цезію ілюструють дані наведені нижче:

Літій	Кімнатна температура	на повітрі → Li ₂ O, LiOH, Li ₃ N
		з водою → LiOH
		з розбавленими розчинами кислот (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ тощо) → LiCl, Li ₂ SO ₄ , LiNO ₃
		з рідким аміаком → LiNH ₂
	Нагрівання	з воднем → LiH
		з киснем → Li ₂ O та незначна кількість Li ₂ O ₂
		з галогенами → LiI (I – F, Cl, Br, I)
		із сіркою → Li ₂ S
		з азотом → Li ₃ N
		із фосфором → Li ₃ P
		з вуглецем → Li ₂ C ₂

Натрій	Кімнатна температура	на повітрі → Na ₂ O, NaOH, Na ₂ CO ₃
		з водою → NaOH
		з розбавленими, розчинами кислот (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ тощо) NaCl, Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃
		з етанолом → алкоголят натрію NaOC ₂ H ₅
	Нагрівання	з воднем → NaH
		з киснем Na ₂ O ₂
		з галогенами → NaI (I – F, Cl, Br, I)
		з азотом → Na ₃ N
Калій	Кімнатна температура	на повітрі → KO ₂ , K ₂ O, KOH, KHCO ₃
		з водою → KOH
		з розбавленими розчинами кислот (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ тощо) KCl, K ₂ SO ₄ , KNO ₃
		з етанолом → алкоголят калію KOC ₂ H ₅
	Нагрівання	з воднем → KH
		з киснем → KO ₂
		з галогенами KI (I – F, Cl, Br, I)
		із сіркою, селеном, телуrom → K ₂ S, K ₂ Se, K ₂ Te
		із фосфором, арсеном, стибієм → K ₃ P, K ₃ As, K ₃ Sb
		з газоподібним амоніаком → KNH ₂
Рубідій	Кімнатна температура	з водою → RbOH
		з галогенами → RbI (I – F, Cl, Br, I)
		з розбавленими розчинами кислот (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ тощо) → RbCl, Rb ₂ SO ₄ , RbNO ₃
		з рідким аміаком → RbNH ₂
	Нагрівання	з етанолом алкоголят рубідію RbOC ₂ H ₅
		з воднем → RbH
		з киснем → Rb ₂ O ₂ , RbO ₂ , Rb ₂ O
		із сіркою, селеном → Rb ₂ S, Rb ₂ Se
		з газоподібним амоніаком → RbNH ₂
Цезій	Кімнатна температура	з водою → CsOH
		з галогенами → CsI (I – F, Cl, Br, I)
		з воднем → CsH
		з киснем → Cs ₂ O
	Нагрівання	з етанолом → алкоголят цезію CsOC ₂ H ₅
		з киснем → Cs ₂ O ₂ , CsO ₂
		із сіркою → Cs ₂ S
		із фосфором → Cs ₂ P ₅
		з газоподібним амоніаком → CsNH ₂

Натрій (I) оксид Na_2O можна добути за реакцією між азидом та нітратом натрію:

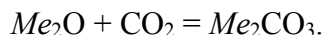


Оксиди калію, рубідію і цезію добувають окисненням розплавлених металів недостатньою кількістю кисню з подальшою відгонкою надлишку металу у вакуумі.

Оксиди Me_2O є типово основними. Li_2O гідратується повільно, а решта оксидів лужних металів реагують з водою дуже енергійно з виділенням великої кількості теплоти:



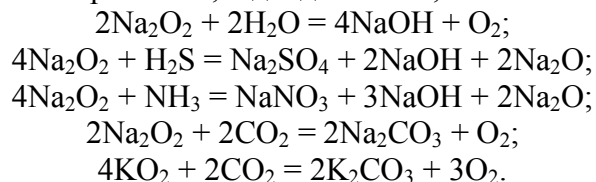
Дуже енергійно вони взаємодіють також із більшістю кислотних оксидів з утворенням солей:



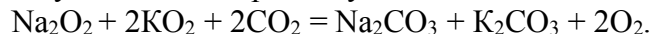
Серед інших оксигеновмісних сполук лужних металів відомими і досить вивченими є перокси Na_2O_2 , надперокси (суперокси) MeO_2 та озоніди MeO_3 . Усі вони є кристалічними речовинами, які у вузлах кристалічних ґраток містять молекулярні іони O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- . Будову перших двох із цих іонів розглянуто в ч. I. Озоніди добувають за реакцією:



Усі згадані вище сполуки легко руйнуються водою та карбон (IV) оксидом, є сильними окисниками. Їх застосовують для регенерації кисню і знищення шкідливих продуктів життєдіяльності в ізолюваному просторі (ізолюючі протигазу, підводні човни, космічні апарати тощо):



На практиці часто використовують так званий оксиліт – суміш натрій пероксиду і калій надпероксиду:



Із цього рівняння видно, що об'єм CO_2 , який вбирається, замінюється таким самим об'ємом O_2 , що надзвичайно важливо для регенерації кисню в підводних апаратах.

Гідроксиди лужних металів MeOH – безбарвні, дуже гігроскопічні, тверді речовини, блискучі на зламі. У разі безпосереднього контакту вони руйнують більшість матеріалів.

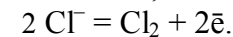
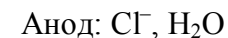
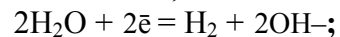
Щодо нагрівання LiOH відрізняється від решти гідроксидів лужних металів. При нагріванні він розкладається на Li_2O і H_2O , а інші гідроксиди лужних металів леткі, не розкладаються і порівняно легкоплавкі. Всі вони добре розчиняються у воді (найгірше – LiOH), у розчинах практично повністю дисоціюють і тому належать до лугів – розчинних найсильніших основ. Крім води гідроксиди MeOH добре розчиняються у найпростіших спиртах – метанолі та етанолі.

Деякі фізичні властивості гідроксидів лужних металів наведено в табл. 4.

Таблиця 4 - Фізичні властивості гідроксидів лужних металів

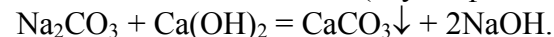
Показник	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Теплота утворення з Me_2O , кДж/моль	-46,4	-73,7	-102,1	-105,9	-105,0
Густина, г/см ³	1,4	2,1	2,1	3,2	3,7
Енергія кристалічної ґратки, кДж/моль	857,7	736,4	640,2	615,0	569,0
Температура плавлення, °С	473	321	404	382	346
Розчинність у H_2O , моль/л					
за температури 15 °С	5,1	15,9	19,2	17,9	25,8
за температури 30 °С	5,2	29,8	22,5	16,9	20,2
Теплота розчинення, кДж/моль	21,3	43,1	55,2	61,9	71,1

Натрій гідроксид (їдкий натр, каустична сода) виробляють у світі десятками мільйонів тонн щорічно. Його широко застосовують у різних галузях промисловості. У менших обсягах використовують KOH . Згадані гідроксиди добувають електролізом водних розчинів відповідно натрій хлориду і калій хлориду:



Електроліз технологічно виконують так, щоб речовини, які утворюються на катоді й аноді, не могли змішуватися між собою. При цьому одночасно з гідроксидами NaOH чи KOH одержують також водень і хлор.

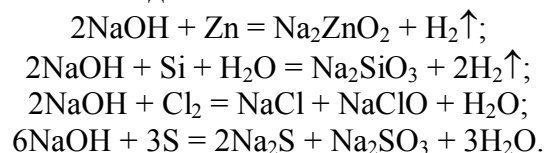
Значно рідше для добування NaOH використовують обмінну взаємодію між содою та гашеним вапном (каустифікація соди):



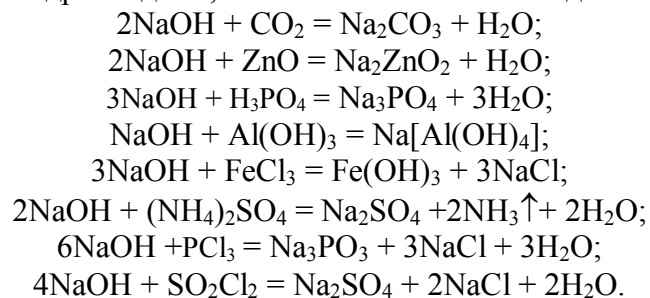
У промисловості часто доводиться стикатися не лише з кристалічними NaOH і KOH, а й з їх водними розчинами. З урахуванням цього слід пам'ятати, що для таких розчинів у значенні густини перші дві цифри після коми приблизно відповідають масовому вмісту гідроксидів у відсотках. Тому, вимірявши густину розчину, можна досить точно знайти його концентрацію:

Густина NaOH, г/см ³	1,11	1,22	1,33	1,43	1,53
Густина KOH, г/см ³	1,09	1,19	1,29	1,40	1,51
Вміст, % (мас.)	10	20	30	40	50

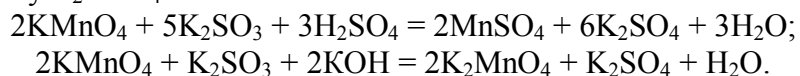
Гідроксиди лужних металів у водних розчинах взаємодіють з амфотерними металами та деякими неметалами:



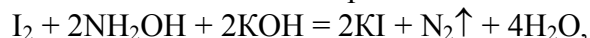
Вони легко реагують з кислотними та амфотерними оксидами (водні розчини лугів активно вбирають CO₂ з атмосфери), кислотами, амфотерними гідроксидами, солями та з галогенопохідними:



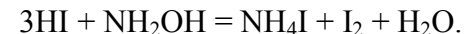
Лужне середовище істотно впливає на величину стандартного електродного потенціалу і навіть може змінювати напрям окисно-відновної взаємодії. Наприклад, калій перманганат у кислому середовищі відновлюється до сполук Mn(II), а в лужному - до калій манганату K₂MnO₄:



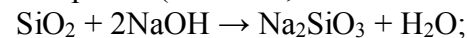
У лужному середовищі йод окиснює гідроксиламін:



а в кислому йодоводень окиснюється гідроксиламіном:

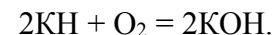


Розплави гідроксидів лужних металів руйнують більшість стійких природних матеріалів (силікати, алюмосилікати тощо):

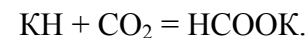


Гідриди лужних металів добувають пропусканням сухого водню над нагрітим металом. Ця взаємодія супроводжується значним зменшенням об'єму. Як за зовнішнім виглядом, так і за будовою кристалічної ґратки типу NaCl, вони нагадують галогеніди лужних металів. Найстійкішим серед них є LiH, який плавиться без розкладу за температури 668 °C і за відсутності повітря. Під час електролізу розплаву літій гідриду LiH водень виділяється на аноді, що підтверджує солеподібний характер гідридів. Термічна стійкість гідридів у ряду NaH – KH – RbH – CsH змінюється мало. За відсутності надлишку водню всі гідриди лужних металів повністю розкладаються на елементи, не досягаючи температури плавлення. У цьому плані LiH різко відрізняється від інших гідридів свого ряду і виявляється навіть стійкішим від деяких гідридів лужноземельних металів.

Гідриди лужних металів мають сильно виражені відновні властивості. У сухому повітрі вони окиснюються повільно, а у вологому окиснення супроводжується самозайманням:



Водою гідриди лужних металів легко руйнуються з виділенням водню, а під час взаємодії з CO₂ перетворюються на солі формиатної кислоти:



Літій гідрид відрізняється від інших гідридів свого ряду меншою активністю. Так, за відсутності вологи при кімнатній температурі він не взаємодіє не тільки з киснем повітря, а й навіть із хлором і хлороводнем. Під час нагрівання та за наявності вологи він виявляє такі самі властивості, як й інші гідриди.

З галогенами лужні метали взаємодіють безпосередньо. В середовищі фтору і хлору вони згоряють, а з бромом і йодом іноді взаємодіють при слабкому нагріванні. Відомі усі можливі сполуки лужних металів із галогенами. Їм відповідають безбарвні кристалічні речовини з іонними, переважно найпростішими (кубічними) кристалічними ґратками. Усі ці галогеніди є типовими солями, які добре розчиняються у воді з утворенням безбарвних розчинів. За винятком

фторидів лужних металів, розчини яких мають слабколужну реакцію, інші галогеніди не гідролізують. Катіон Li^+ має найбільшу теплоту гідратації та найвищу серед інших катіонів лужних металів поляризаційну здатність. Для кожного з металів відповідно до збільшення між'ядерної відстані спостерігається зменшення енергії кристалічної ґратки в ряду $\text{MeF} - \text{MeCl} - \text{MeBr} - \text{MeI}$, а також її зменшення від LiI до CsI для кожного з галогенів. Температури плавлення сполук ряду $\text{LiI} - \text{CsI}$ змінюються немонотонно:

Елемент	Li	Na	K	Rb	Cs
F	842	995	856	778	749
Cl	606	801	768	717	653
Br	549	740	728	682	632
I	433	661	686	642	602

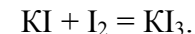
Для галогенідів літію вони завжди менші, ніж для відповідних галогенідів натрію, а далі від NaI до CsI вони зменшуються (для йодидів – від KI до CsI). Такий характер зміни температур плавлення пов'язаний зі значним поляризаційним впливом малого іона літію на галогенід-іони. Наслідком цього впливу є деяке зменшення ступеня іонності структури, яка починає нагадувати молекулярну. Це й приводить до зниження $t_{\text{пл}}$, як це характерно для сполук із молекулярною структурою.

Внаслідок найвищої поляризаційної дії іон Li^+ легше за інші гідратується. При цьому розміри гідратованого іона $\text{Li}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ є більшими, ніж інших гідратованих іонів лужних металів, пм:

$\text{Li}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} - 340$; $\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} - 276$; $\text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} - 232$; $\text{Rb}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} - 228$, що виявляється не тільки у підвищеній здатності галогенідів літію виділятися з розчинів у вигляді кристалогідратів, наприклад $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а також і в зменшенні їхньої здатності сорбуватися поверхнею іонообмінної смоли у послідовності $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

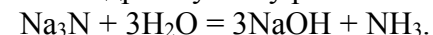
Таку закономірність легко зрозуміти, якщо припустити, що сили зв'язування між катіоном та поверхнею смоли мають переважно електростатичний характер. Гідратовані іони з найменшими радіусами можуть найтісніше зближатися з негативно зарядженою матрицею смоли і згідно із законом Кулона утримуватимуться на ній найміцніше.

Для йодидів лужних металів характерна реакція приєднання молекулярного йоду з перетворенням їх на полійодиди:



Галогеніди є найхарактернішими, найстійкішими бінарними сполуками лужних металів. З іншими неметалами сполук з простою стехіометрією лужні метали або не утворюють, або такі сполуки є дуже нестійкими і легко розщеплюються на елементи.

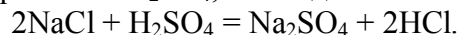
Відомо багато сполук лужних металів з неметалами. Лужні метали утворюють сполуки, які подібно до полійодидів, мають ускладнені форми. Так, лише непрямим шляхом можна добути нітриди Me_3N (за винятком Li_3N , який утворюється вже за звичайних умов), не існують карбіди Me_4C , дуже нестійкими є Me_2C_2 ; крім Li_4Si , інші силіциди Me_4Si невідомі тощо. Пояснюють це тим, що лужні метали не здатні стабілізувати прості аніони з великими розмірами. Об'ємні високозарядні аніони, наприклад C^{4-} , Si^{4-} , можна було б стабілізувати за рахунок "фіксації" їхніх зовнішніх електронів у просторі, а це відбувається тільки в разі утворення ковалентних зв'язків. Катіони ж лужних металів міцних ковалентних зв'язків утворювати не можуть, тому для них більш відомими є сполуки, що відрізняються від тих очікуваних стехіометричних форм, які можна було б розглядати як похідні найпростіших водневих сполук. Майже всі бінарні сполуки лужних металів (за винятком галогенідів та боридів) розкладаються під час нагрівання і повністю гідролізують у разі контакту з водою:



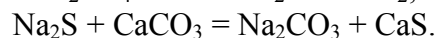
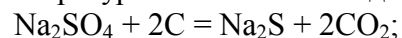
Немає жодної оксигеновмісної кислоти, для якої не були б відомі солі лужних металів. Такі солі за звичайних умов є стійкими кристалічними речовинами. Здебільшого (винятків дуже мало) вони добре розчинні, їхні хімічні властивості насамперед визначаються властивостями аніонів. Найбільш вживаними солями є: натрій карбонат Na_2CO_3 (сода кальцинована), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (сода кристалічна), натрій гідрокарбонат NaHCO_3 (сода питна), натрій сульфат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова сіль); натрій нітрат NaNO_3 (натрієва селітра); натрій силікат Na_2SiO_3 (розчинне скло); натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура); натрій триполіфосфат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; натрій гіпофосфіт NaH_2PO_2 ; натрій сульфід Na_2S ; натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; калій карбонат K_2CO_3 (поташ); калій сульфат K_2SO_4 ; калій хлорат KClO_3 (бертолетова сіль), калій перманганат KMnO_4 ; калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль); калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль), калій нітрат KNO_3 (калійна селітра), калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Безліч інших солей лужних металів використовують значно рідше від наведених. За обсягами промислового виробництва (сотні мільйонів тонн) безумовним лідером серед оксигеновмісних солей лужних металів є сода. Її у величезних кількостях використовують у скловарінні, для зм'якшення води, у виробництві мийних засобів, для добування інших солей натрію тощо.

До XVIII ст. Na_2CO_3 добували із золи морської рослини *Salsola Soda*. В 1791 р. французький хімік-технолог Н. Леблан (1742-1806) розробив перший технологічний спосіб виробництва соди. За цим способом (нині він практично не застосовується) кам'яну сіль NaCl обробляли концентрованою H_2SO_4 , внаслідок чого отримували Na_2SO_4 :



Потім сіль Na_2SO_4 змішували з вапняком CaCO_3 та вугіллям C і сплавляли в печі за температури 950-1000 °С. Відбувалися такі реакції:

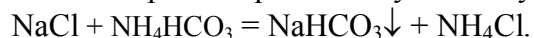


Розчиненням плаву у воді відокремлювали нерозчинний CaS (малоцінний залишок), а соду з розчину викристалізовували у вигляді $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристалічна сода).

За способом Н. Леблана одержують соду низької якості, вона містить 92–95 % Na_2CO_3 , 1–2 % NaOH , 3–8 % Na_2SO_4 та 0,5–0,6 % не розчинних у воді домішок.

Головним способом сучасного виробництва соди є так званий аміачний спосіб, або спосіб Сольве, за яким одержують дуже чисту соду. Цей спосіб ефективніший за спосіб Леблана, оскільки потребує менше палива.

Хімізм способу Сольве ґрунтується на утворенні порівняно малорозчинного натрій гідрокарбонату NaHCO_3 під час взаємодії натрій хлориду з амоній гідрокарбонатом у водному розчині:

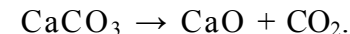


Процес добування соди проводять у карбонізаційній колоні Сольве. Карбон (IV) оксид підіймається протитечією вгору до розсолу, насиченого амоніаком, який стікає вниз.

У промисловості для практичної реалізації процесу крізь майже насичений розчин кухонної солі (ропу) спочатку пропускають амоніак, а потім карбон (IV) оксид. Ці газу взаємодіють між собою з утворенням амоній гідрокарбонату:



Карбон (IV) оксид CO_2 для цього процесу добувають розкладом вапняку:



За умов проведення процесу NaHCO_3 викристалізовується з розчину і відокремлюється фільтруванням. Натрій гідрокарбонат можна використовувати як питну соду, але основну його масу подальшим нагріванням перетворюють на Na_2CO_3 :

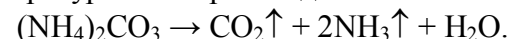


У цьому процесі виділяється половина початково взятого карбон (IV) оксиду, який знову повертають у технологічний процес.

Крізь маточний розчин, з якого осаджували, амоній гідрокарбонат, пропускають амоніак і водяну пару. При цьому амоній гідрокарбонат, що залишився, спочатку перетворюється на амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



а останній за температури 58 °С розкладається:

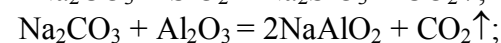
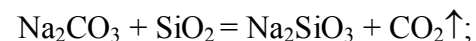


Додаванням до маточного розчину вапняної води з неї виділяють амоніак, який був зв'язаний у сполуку— NH_4Cl , і повертають його в технологічний процес:

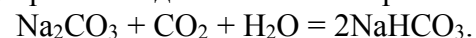


Отже, єдиним відходом процесу (разом з NaCl , який не прореагував) є кальцій хлорид CaCl_2 . Сода Na_2CO_3 ($t_{\text{пл.}} = 850$ °С) у безводному стані – це білий порошок з густиною 2,4–2,5 г/см³. У воді легко розчиняється із сильним розігріванням, з водних розчинів виділяється у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Цей кристалогідрат утворює великі безбарвні моноклінні кристали, які за температури 32 °С плавляться у власній кристалізаційній воді.

Водні розчини соди внаслідок гідролізу мають лужне середовище. Під час нагрівання гідроліз посилюється, і розчинена сода розкладається. У разі сплавляння вона реагує з нелеткими кислотними та амфотерними оксидами подібно до лугів, тому її часто використовують замість них:



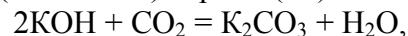
Питну соду NaHCO_3 зазвичай добувають під час пропускання карбон (IV) оксиду крізь холодний насичений розчин Na_2CO_3 :



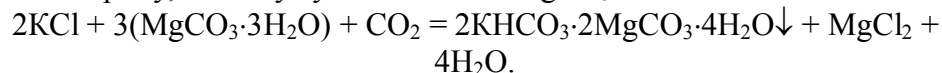
Натрій гідрогенкарбонат NaHCO_3 – білий, стійкий у сухому повітрі порошок, мало розчинний у воді (8,8 г у 100 г води за температури 15 °C), у розчині на холоді слабо гідролізує. За кімнатної температури в розчині поступово відщеплює CO_2 , а за температури понад 65 °C карбон (IV) оксид виділяється енергійно.

Калій карбонат K_2CO_3 (поташ) – біла гігроскопічна маса ($t_{\text{пл.}} = 894$ °C). Він легко розчиняється у воді з розігріванням (40 кДж/моль), стійким гідратом є $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

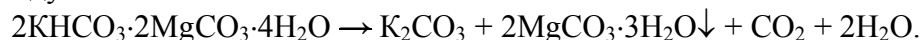
Добувають K_2CO_3 двома способами. За першим способом проводять карбонізацію (насичення) карбон (IV) оксидом розчину KOH :



а за другим – розкладають малорозчинну подвійну сіль калій гідрогенкарбонату з магній карбонатом (стасфуртський спосіб, або спосіб Енгела та Прехта), для чого карбон (IV) оксид пропускають крізь розчин калій хлориду, в якому суспендований $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Важкорозчинна подвійна сіль $2\text{KHCO}_3 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ випадає в осад, який відокремлюють. Внаслідок нагрівання його водної суспензії до температури 60 °C ця сіль розкладається з виділенням карбон (IV) оксиду:



Нерозчинний магній карбонат відфільтровують, а з маточного розчину далі викристалізують калій карбонат. У водному розчині та в розплавах калій карбонат поводить себе подібно до соди.

Літій карбонат Li_2CO_3 порівняно з Na_2CO_3 і K_2CO_3 у воді розчиняється значно гірше, в разі нагрівання його розчинність зменшується. Карбонати Rb_2CO_3 і Cs_2CO_3 розплавляються на повітрі, а у воді розчиняються зі значним тепловиділенням (відповідно 37 і 50 кДж/моль).

Серед солей лужних металів дуже мало важкорозчинних. Із солей літію до них належать LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 . У решти лужних металів їх ще менше.

Натрій утворює малорозчинний гексагідроксостибат $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – білий дрібнозернистий осад (розчинність – 1 мас. ч. на 350 мас. ч. киплячої води).

Для калію відомо кілька малорозчинних солей: калій гідроентартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (винний камінь), розчинність якого становить

0,57 г/100 г води за температури 20 °C; калій перхлорат KClO_4 – 1,52 г/100 г води за температури 15 °C; калій гексахлороплатинат $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – 1,09 г/100 г води за температури 20 °C.

Із проведеного зіставлення властивостей лужних металів та їхніх сполук можна дійти висновку, що у ряду $\text{Na} - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs}$ вони в основному змінюються закономірно, хоча літій, перший елемент групи, займає дещо відокремлене положення, зумовлене високою поляризаційною здатністю його катіона. Властивості деяких його сполук (мала розчинність карбонату, фосфату, фториду, здатність до термічного розкладу гідроксиду тощо) наближають літій до магнію, але все ж таки більшість властивостей відповідає його положенню серед лужних металів.

Літій використовують у металургії. Незначні його добавки (до 0,005 %) забезпечують повне розкиснення кольорових металів, хромонікелевих сталей, чавуну. Невеликі добавки літію до алюмінію, магнію та деяких інших металів підвищують їх міцність і стійкість проти дії кислот і лугів.

Пароподібний літій створює захисне середовище в печах для нагрівання деяких металів, адже літій реагує з водяною парою, азотом, киснем. За кімнатної температури літій вбирає кисень і азот, його можна використовувати як гетер (газовбирач) під час створення глибокого вакууму.

Нуклід літію – єдина сировина для добування тритію, який застосовують у термоядерних процесах, що є основою енергетики майбутнього. Із сполук літію найцікавішими є гідрид, боро- та алюмогідриди. З першого добувають водень (з 1 кг LiH 2,5 м³ H_2), а $\text{Li}[\text{BH}_4]$ та $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ застосовують як сильні відновники. Літійорганічні сполуки використовують в органічному синтезі. Сполуки літію замінюють свинець у виробництві скла для кінескопів.

Натрій, а також його суміш з калієм (77,2 % K), яка має температуру плавлення –12,6 °C, застосовують як охолоджувальні засоби в ядерних реакторах. Натрій і калій використовують у металотермії для добування таких металів, як титан, тантал, цирконій з їхніх хлоридів. Рубідій і цезій застосовують у фотоелементах та фотоелектронних помножувачах.

Натрій хлорид – дуже важлива сировина для добування хлору, натрію, натрій гідроксиду і водню. Його у величезних кількостях використовують у харчовій промисловості та як добавку до продуктів харчування в побуті.

Без натрій хлориду NaCl неможливе життя рослин, тварин і людини. В рослинах кухонна сіль сприяє переміщенню розчинів калію вздовж стебел у їх верхні частини. Сіль потрібна живому організму для забезпечення найважливіших фізіологічних процесів. Цим пояснюється природна потреба людей і тварин у солі. За межами клітин кухонна сіль забезпечує сталість осмотичного тиску крові та тканинних рідин, у крові сіль створює необхідні умови для існування червої кров'яної тілець, у м'язах – підтримує здатність збуджуватись, у серці – визначає його ритм, у шлунку – утворює хлоридну кислоту, без якої неможливі травлення і засвоєння їжі.

Натрій застосовують як каталізатор під час добування штучного каучуку. Його використовують також у спеціальних газосвітних лампах. Натрієві лампи вміщують невелику кількість металічного натрію. Вони випромінюють жовті промені й мають ККД близько 70 %.

У величезних кількостях застосовують соду. Головний споживач соди – виробництво скла. Натрій гідрокарбонат споживають харчова промисловість і медицина. Натрій нітрат використовують як добриво, а також застосовують у харчовій промисловості під час консервування. Натрій фторид захищає будівельну деревину від шкідників. Калій нітрат – дуже важливе добриво, яке одночасно вміщує у собі такі важливі для рослин елементи, як Калій і Нітроген. Пероксиди натрію і калію застосовують у фотографії, для регенерації кисню, калій перманганат – у медицині, сільському господарстві, як окисник, натрій сульфід – у виробництві паперу, як відновник тощо.

Контрольні питання і задачі

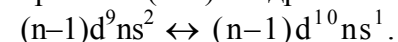
1. У виробництві однієї з марок штучного каучуку застосовують дріт з речовини, що має високу електропровідність і горить у кисні жовтим полум'ям, утворюючи білий дим. Що це за речовина? Дайте обґрунтовану відповідь.
2. Яку кількість натрію треба розчинити у воді, щоб виділився такий об'єм водню, як при розчиненні 14 г літію?
3. Які із солей натрію і калію містять найбільший процент цих металів?
4. Зола деревини ялини містить близько 18% оксиду калію. Скільки це буде в перерахунку на карбонат калію?
5. До складу мінералу сподумену входить найлегший метал у вигляді оксиду. Крім оксиду цього металу, мінерал містить 27,4% Al_2O_3 і 64,5%

SiO_2 . Виведіть формулу сподумену і напишіть її у вигляді солей кремнієвої кислоти.

6. 0,3 г кристалічного хлориду літію прожарили в кварцовій посудині з надлишком сірчаної кислоти до сталої маси. У чашці лишилося 0,253 г речовини. Який процентний вміст літію у цьому зразку?

d-ЕЛЕМЕНТИ І ГРУПИ

До d-елементів I групи належать Купрум (мідь) Cu, Аргентум (срібло) Ag і Аурум (золото) Au, які є передостанніми d-елементами відповідно четвертого, п'ятого і шостого періодів. В атомах цих елементів на d-підрівні має міститися по дев'ять електронів. Оскільки цей гідрівень є близьким до завершення, енергетично вигідним стає перехід одного ns-електрона на $(n-1)d$ -підрівень:



Ці два стани атомів енергетично досить близькі, тому можливий ступінь окиснення елементів не тільки +1, а й +2 і +3, причому перші два з них відповідають кількості ns-електронів у цих станах, а ступінь окиснення +3 виникає, коли атоми віддають не тільки два s-електрони, а й один неспарений d-електрон. Найхарактернішими ступенями окиснення є: для Купруму +1 і +2, для Аргентуму +1, для Ауруму +1 і +3 (найстійкіші ступені окиснення виділено темним шрифтом).

Деякі характеристики елементів підгрупи Купруму наведено в табл. 5. Значення радіусів атомів цих елементів набагато менші, ніж розміщених у тій самій групі і відповідних періодах лужних металів (K – 236, Rb – 248, Cs – 268 пм). Більші заряди ядер атомів Cu, Ag і Au і менші радіуси їхніх атомів порівняно з атомами відповідних лужних металів, зумовлюють їх значно меншу хімічну активність. Особливо це стосується Ауруму, який зазнає наслідків f-стиснення, тому атом Ауруму, що містить на 32 електрони більше, ніж атом Аргентуму, має такі самі розміри, як і атом Аргентуму. Стиснення електронної оболонки атома Ауруму є причиною його низької хімічної активності. О ряду Cu–Ag–Au хімічна активність, як і в підгрупах інших d-елементів, послаблюється.

Таблиця 5 - Характеристики елементів підгрупи міді

Показник	Cu	Ag	Au
Порядковий номер	29	47	79
Відносна атомна маса	65,542	107,870	196,967
Радіус атома, пм	123	144	144
Радіус іона Me^+ , пм	96	116	137
Вміст у земній корі, % (мол.)	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Мідь, срібло і золото трапляються в природі в самородному стані. Мідь найчастіше входить до складу сульфідних мінералів, де вона може мати, ступені окиснення +1 і +2, наприклад, халькозин Cu_2S , борніт $CuFeS_2$, ковелін CuS . Дещо менше значення для промислового добування міді мають оксигеновмісні мінерали куприт Cu_2O , тенорит CuO , азурит $(CuOH)_2CO_3$. Близько 90 % міді у світі добувають із сульфідних руд. Мідні руди містять велику кількість домішок. Для добування міді використовують руди, що містять 1–2 %, а іноді навіть 0,4–1 % Cu . Руди, що містять понад 3 % міді, вважають багатими.

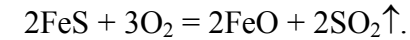
Срібло і золото – це рідкісні елементи. 80–90 % срібла добувають із поліметалічних руд, переважно зі свинцево-цинкових. Вміст срібла у промислових рудах зазвичай становить 50–350 г/т. Руди, в яких переважають сполуки срібла, для промислового добування срібла мають невелике значення.

Золото найчастіше трапляється в самородному стані у вигляді вкраплень у кварцові руди. Крім кварцу в цих рудах містяться сульфіді, оксиди, карбонати Купруму, Плюмбуму, Цинку та інших металів. Самі вкраплення самородного золота не є чистим золотом, а твердим розчином, що містить також інші метали, здебільшого срібло.

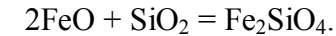
Для добування міді використовують бідні руди, які зазвичай містять близько 1% міді. Головними домішками є SiO_2 , силікати та сполуки Феруму, наприклад FeS_2 , тому як першу стадію переробки руди часто застосовують флотацію – процес розділення дрібних твердих часточок, що ґрунтується на різній їх здатності до змочування. Цей процес реалізують у флотаційних камерах. Гідрофобні, тобто погано змочувані часточки (Cu_2S , $CuFeS_2$ та ін.), вибірково закріплюються на межі поділу фаз, тобто газу і води. Бульбашки газу (повітря) прилипають до поверхні гідрофобних часточок і підіймають їх на поверхню рідкої фази. Водночас часточки, які добре змочуються (SiO_2 ,

силікати), осідають на дно. Далі концентрат, що містить сульфіді міді Cu_2S , CuS , окиснюють у відбивних або електричних печах.

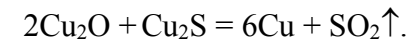
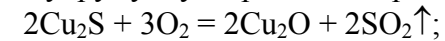
Купрум має більшу спорідненість до Сульфуру, ніж Ферум, тому сульфіді Феруму FeS і FeS_2 окиснюються швидше, ніж сульфіді Купруму; в результаті утворюються оксиди Феруму і Сульфуру., наприклад:



Сірчистий газ SO_2 використовують для добування сульфатної кислоти, а оксид FeO реагує із SiO_2 :

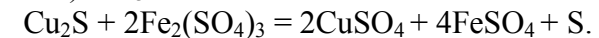
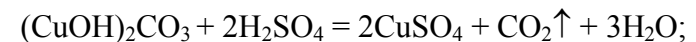


Силікати Феруму утворюють шлак, який відокремлюють від решти рідкої фази (штейну), де концентруються сульфіді Купруму. Рідкий штейн переливають у конвертор, аналогічний тому, який використовують для добування сталі. У конвертор збоку вдувають повітря (якщо повітря подавати знизу, штейн сильно охолоджується і твердне). Спочатку окиснюються домішки сульфідів феруму. Оксид феруму сполучається з кварцом й утворює конверторний шлак. Далі окиснюється сульфід купруму й утворюється чорнова мідь:



Чорнову мідь очищають окиснювальним переплавлянням, потім електролізом (анод – пластини з міді, яку очищають, катод – тонкі листи чистої міді, електроліт – розчин $CuSO_4$ з додаванням сульфатної кислоти). На катоді виділяється чиста мідь (99,95–99,98 % Cu), більш активні метали накопичуються в розчині. Залишок, який утворюється після розчинення міді на аноді (анодний шлам), містить золото, платинові метали, срібло, а також селен, телур, арсен та інші елементи. Анодний шлам є сировиною для добування багатьох цінних елементів.

Деяку кількість міді добувають гідрометалургійним способом (переважно з оксигеновмісних бідних руд). Для цього руду обробляють розчинами сульфатної кислоти, амоніаку або ферум (III) сульфату $Fe_2(SO_4)_3$, внаслідок чого одержують розчинні сполуки купруму, наприклад:

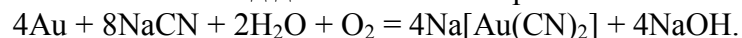


Із розчинів мідь виділяють електролізом або дією порошку заліза.

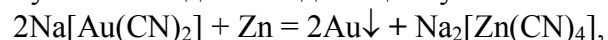
Більшу частину срібла добувають з поліметалічних руд. Цід час переробки свинцево-цинкових руд срібло концентрується в чорновому

свинці. Для видалення срібла до розплаву чорного свинцю додають металічний цинк, який зі сріблом утворює тугоплавкі інтерметалічні сполуки Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 . Ці сполуки не розчинні в рідкому свинці, вони спливають на поверхню останнього, утворюючи так звану срібну піну. Її знімають з поверхні розплавленого свинцю, відганяють цинк (температура кипіння цинку 906°C , срібла – 2184°C), а домішки свинцю переводять в плюмбум оксид дією повітря. Далі срібло очищують електролізом. Деяку кількість срібла добувають зі срібних і золотих руд, а також з анодних шлаків, які утворюються під час електролітичного очищення міді та нікелю.

Золото добувають із подрібнених золотоносних руд промиванням. Цей метод розділення ґрунтується на великій різниці густин золота та піску, він є надзвичайно простим, але дає змогу вилучити не більше 25 % золота, що міститься в руді. Значно більший вихід дає амальгамний метод. Для цього подрібнену породу разом з водою пропускають над мідними листами, покритими ртуттю. Часточки золота, що не мають оксидної плівки, швидко розчиняються у ртуті. З амальгами (розчину золота в ртуті) ртуть видаляють перегонкою. Недоліком цього методу є те, що він дає змогу вилучати лише порівняно великі ($> 0,3$ мм) часточки золота з чистою поверхнею, тоді як дрібні часточки золота або часточки, покриті інертним шаром (силікатами або сульфідами), не амальгамуються й, отже, не вилучаються. Хімічний спосіб добування золота ґрунтується на реакції утворення дуже стійкого ціанідного комплексу Ауруму(I). Утворення такого комплексу сприяє процесу окиснення $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^+$ вже під дією кисню повітря:



Із розчину золото виділяють дією цинку:



Далі золото сплавляють і очищають електролізом.

Мідь, срібло і золото – м'які блискучі метали. Мідь має червоне, а золото – жовте забарвлення. Ці метали легко витягуються в дуже тонкий дріт або фольгу. Так, з міді можна виготовити фольгу завтовшки 2,6 мкм, а із золота – завтовшки 0,18 мкм, з 1 г золота можна вигнути нитку завдовжки 2 км. Мідь і срібло мають високі електро- та теплопровідність, причому срібло має найвищу електропровідність серед усіх металів.

Деякі властивості металів підгрупи міді наведено в табл. 6.

Таблиця 6 - Фізичні властивості металів підгрупи міді

Властивість	Cu	Ag	Au
Густина, г/см^3	8,94	10,5	19,3
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	1084	961	1047
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	2582	2177	2707
Твердість (за шкалою Мооса)	2,3-3	2,5-2,7	2,5
Електропровідність ($\text{Hg} = 1$)	55,6	63,9	38,5
E^0 , В ($\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- = \text{Me}$)	0,34 (Cu^{2+}/Cu)	0,799 (Ag^+/Ag)	1,50 (Au^{3+}/Au)

Хімічна активність міді, срібла і золота невелика. Всі ці метали в ряду електрохімічних потенціалів стоять після водню. У міру зростання номера періоду, тобто в ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$, як і в підгрупах інших d-елементів, хімічна активність зменшується.

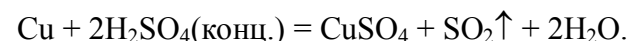
Мідь, срібло і золото не витісняють водень із кислот. Винятком є взаємодія міді з дуже концентрованою хлоридною кислотою, оскільки комплексоутворення іона Cu^+ з іонами Cl^- великою мірою змінює значення електродного потенціалу в бік від'ємних значень:



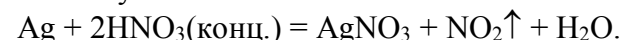
За звичайних умов мідь досить швидко реагує з кислотами-окисниками, причому вона окиснюється до ступеня окиснення +2, наприклад:



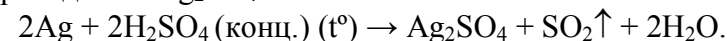
Під час нагрівання мідь реагує з концентрованою сульфатною кислотою:



Срібло повільно реагує з розбавленим розчином нітратної кислоти і значно швидше – з концентрованим; срібло окиснюється до свого настійкішого ступеня окиснення +1:



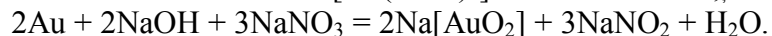
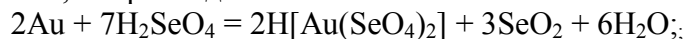
Під дією концентрованої сульфатної кислоти під час нагрівання срібло переходить в Ag_2SO_4 :



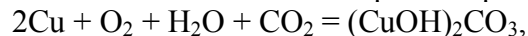
Золото з цими кислотами не реагує, але розчиняється у царській горілці; перебігу цієї реакції сприяє зв'язування іона Au^{3+} з іонами Cl^- у стійкий комплекс, а також утворення атомарного хлору внаслідок взаємодії HNO_3 з HCl :



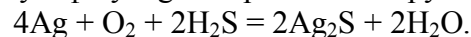
Золото також розчиняється в суміші концентрованої сульфатної кислоти з гідросульфатами або сульфатами лужних металів, у 98 %-му розчині селенатної кислоти, в розплавах, які містять луги та нітрати лужних металів, наприклад:



Золото стійке проти корозії на повітрі, мідь у вологому повітрі повільно покривається плівкою зеленого гідроксокарбонату:



а срібло – плівкою сульфиду Ag_2S чорного кольору:

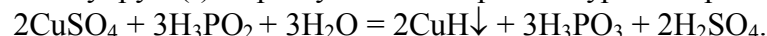


Цікаво, що срібло за відсутності H_2S з киснем не реагує і на поверхні срібла (і золота) оксидна плівка не утворюється. Отже, перебігу останньої реакції сприяє зв'язування іонів Ag^+ з іонами S^{2-} у стійку і дуже малорозчинну сполуку Ag_2S .

З киснем серед перелічених металів реагує тільки мідь. За температур 400–500 °С продуктом реакції є CuO . За вищих температур (>800 °С) CuO розкладається на Cu_2O і O_2 . Оксиди срібла і золота добувають непрямими способами. Із хлором реагують усі три метали з утворенням відповідно CuCl_2 , AgCl і AuCl_3 . Дією бром у під час нагрівання можна добути аналогічні броміди. Фтором срібло окиснюється до ступеня окиснення +2, продуктом реакції є AgF_2 . Із сіркою під час нагрівання реагують мідь і срібло з утворенням сульфідів CuS і Ag_2S .

Найстійкіші ступені окиснення Купруму, Аргентуму і Ауруму різняться й становлять для Купруму +2, для Аргентуму +1 і для Ауруму +3, тому сполуки цих елементів відрізняються за складом і властивостями. Певна подібність складу і властивостей сполук елементів підгрупи Купруму спостерігається тільки для ступеня їх окиснення +1. Під дією окисників мідь зазвичай переходить у ступінь окиснення +2.

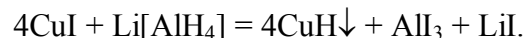
Сполуки Купруму (I) найчастіше добувають відновленням відповідних сполук Купруму (II). Так, під дією такого відновника, як гіпоіосфітна (фосфорнуватиста) кислота на солі Купруму (II) утворюється купрум (I) гідрид у вигляді червоно-бурого порошку:



Хімічну поведінку міді, срібла та золота наведено нижче:

Мідь	Кімнатна температура	у вологому повітрі $\rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3$
		з $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
		з розчином $\text{KCN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2], \text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$
		з $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Нагрівання	на повітрі $\rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ і CuO
		із $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2 \rightarrow \text{CuF}_2, \text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2, \text{CuI}$
		із $\text{S}, \text{Se}, \text{Te} \rightarrow \text{CuS}, \text{CuSe}, \text{CuTe}$
		з $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$
		із $\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{C}, \text{Si} \rightarrow \text{Cu}_3\text{P}, \text{Cu}_3\text{P}_2, \text{Cu}_3\text{As}_2, \text{Cu}_3\text{As}, \text{Cu}_5\text{As}_2$
		Cu_2Sb , Cu_3Sb , карбід, силіциди
		з концентрованою HCl на повітрі $\rightarrow \text{CuCl}_2$
		з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4$
		з $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}_3\text{N}$
		з $\text{NO}_2, \text{NO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$
Срібло	Кімнатна температура	з галогенами за наявності світла та вологи $\rightarrow \text{AgF}, \text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}$
		з розбавленим розчином $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3$
		з MeICN за наявності кисню $\rightarrow \text{MeI}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
	Нагрівання	з озоном у вологому повітрі $\rightarrow \text{AgO}, \text{Ag}_2\text{O}_3$
		із $\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{P}, \text{As}, \text{C} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{Se}, \text{Ag}_2\text{Te}, \text{Ag}_3\text{P}, \text{Ag}_3\text{As}, \text{Ag}_4\text{C}$
		з H_2S у вологому повітрі $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$
Золото	Кімнатна температура	із хлором за наявності вологи $\rightarrow \text{Au}_2\text{Cl}_6$
		з рідким бромом або бромною водою $\rightarrow \text{Au}_2\text{Br}_6$
		із царською горілкою $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
		із сумішшю $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$
	Нагрівання	з розчином $\text{KCN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$
		із $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2 \rightarrow \text{AuF}_3, \text{Au}_2\text{Cl}_6, \text{Au}_2\text{Br}_6$
		із сумішшю кисню та озону Au_2O_3
		з $\text{Te}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb} \rightarrow \text{Au}_2\text{Te}, \text{Au}_3\text{P}_4, \text{Au}_4\text{P}_6$, арсеніди, стибіди
		з 98 %-м розчином $\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{H}[\text{Au}(\text{SeO}_4)_2]$
		з розплавом $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}[\text{AuO}_2]$

Купрум (I) гідрид CuH у чистішому стані можна добути в ефірному розчині за реакцією:

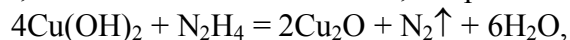


Купрум (I) гідрид є нестійкою сполукою, легко розкладається і швидко окиснюється на повітрі. Цікаво, що Аргентум і Аурум аналогічних сполук не утворюють.

Купрум (I) оксид Cu₂O можна одержати у вигляді великих червоних кристалів під час термічного розкладу CuO за температури 900–1000 °C:



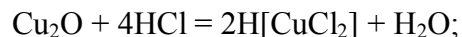
Під час відновлення купрум (II) гідроксиду Cu(OH)₂ гіدразином, гідроксиламіном, альдегідами або глюкозою, наприклад:



Купрум (I) оксид Cu₂O виділяється у вигляді жовтого дрібнодисперсного осаду. Ця сама сполука утворюється також під дією лугів на солі Купруму (I):

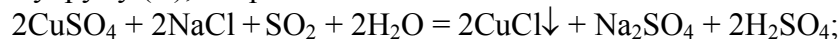


Під час перебігу цієї реакції купрум (I) гідроксид не утворюється, оскільки вже в момент утворення він розкладається на купрум (I) оксид і воду. Cu₂O – термічно досить стійка сполука: її температура плавлення становить 1236 °C, термічний розклад розпочинається за температури понад 1800 °C. Він має переважно основні властивості, реагує з галогеноводневими кислотами (HCl, HBr) з утворенням галогенокомплексів Купруму (I). З розбавленими розчинами оксигеновмісних кислот, наприклад H₂SO₄, утворює солі Купруму (II) та металічну мідь:



Солі Купруму(I) найчастіше не розчинні у воді; Так, практично нерозчинні галогеніди (CuCl, CuBr, CuI), ціанід CuCN, тиоціанат CuNCS.

Для їх добування використовують різні варіанти відновлення солей Купруму (II), наприклад:

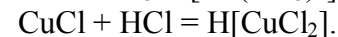
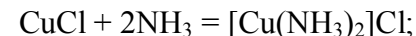


Купрум (I) йодид CuI утворюється внаслідок перебігу окисно-відновної реакції, яка кількісно відбувається в разі додавання іонів I⁻ до солей Купруму(II):

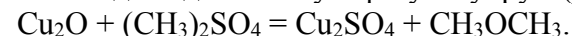


Аналогічно внаслідок взаємодії розрахованої кількості іонів CN⁻ із солями Купруму (II) під час нагрівання утворюється нерозчинний CuCN. Всі ці солі Купруму (I) є безбарвними кристалічними сполуками. Під дією окисників вони досить легко перетворюються на забарвлені сполуки Купруму (II). Окисненням Купруму (I) пояснюють виникнення забарвлення цих солей у вологому повітрі.

Солі Купруму (I) розчиняються в NH₃ і концентрованих розчинах, які містять відповідні аніонні ліганди з утворенням комплексних сполук:



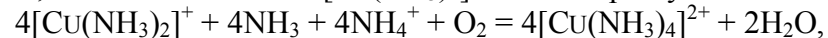
Із солей з оксоаніонами найбільш вивчений купрум (I) сульфат, який добувають взаємодією диметилсульфату з купрум (I) оксидом:



Купрум (I) сульфат Cu₂SO₄ – це кристалічна сполука сіруватого кольору, під дією води повністю розкладається:



З монодентатними лігандами найстійкішими є лінійні комплексні сполуки з координаційним числом 2, наприклад [Cu(NH₃)₂]⁺, [CuCl₂]⁻, [Cu(CN)₂]⁻. Існують також комплексні сполуки з координаційним числом 4, які найчастіше мають тетраедричну конфігурацію. Іон Cu⁺ має завершений 3d-підрівень (3d¹⁰), тому комплексні сполуки Купруму(I) незабарвлені. Деякі комплекси досить стійкі проти дії окисників. Так, комплексний аніон [CuCl₂]⁻ практично не окиснюється на повітрі. Навпаки, аміачний комплекс [Cu(NH₃)₂]⁺ швидко реагує з киснем:

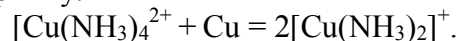


завдяки чому безбарвний розчин набуває синьо-фіолетового забарвлення. Цю реакцію можна застосовувати для вбирання кисню з газових сумішей. Купрум (I) досить легко утворює комплексні сполуки з ацетиленом. Так, розчин купрум (I) хлориду CuCl у концентрованій хлоридній кислоті вбирає ацетилен й утворює безбарвні сполуки CuCl·C₂H₂ і [CuCl₂·C₂H₂]⁻. У нейтральному середовищі можна виділити Cu₂C₂·xCuCl. Такі сполуки каталізують реакції перетворення ацетилену на вінілацетилен, хлорвініл, акрилонітрил.

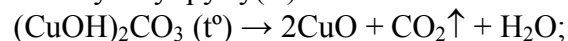
Нарешті слід зазначити, що стан рівноваги 2Cu⁺ ↔ Cu²⁺ + Cu зміщується в обох напрямках залежно від умов. Так, наявність іонів I⁻, CN⁻, які утворюють стійкі сполуки з Купрумом (I), зміщує стан рівноваги в бік утворення цих сполук. За наявності оксоаніонів SO₄²⁻,

ClO_4^- тощо стан рівноваги навпаки зміщується в бік утворення іонів Cu^{2+} . Цікаво, що бідентатний ліганд етилендіамін повністю руйнує сполуки Купруму (I) й утворює дуже стійкий комплекс з Купрумом (II):

$2\text{CuCl} + 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cu}$,
водночас амоніак (за відсутності кисню) зміщує стан цієї рівноваги в протилежному напрямку:



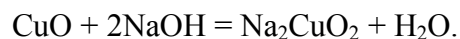
Купрум (II) оксид CuO можна одержати не лише взаємодією простих речовин, а й за реакціями термічного розкладу багатьох оксигеновмісних сполук Купруму(II):



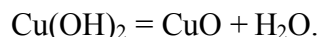
Купрум (II) оксид CuO – це тверда речовина чорного кольору ($t_{\text{пл}} = 1355^\circ\text{C}$ – під тиском), за температури понад 800°C розкладається:



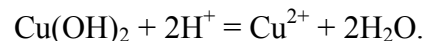
Оксид CuO легко відновлюється до металу за температури близько 250°C воднем або карбон (II) оксидом. Він має переважно основні властивості, реагує із сильними кислотами з утворенням солей Купруму (II). Під час сплавляння також вступає в реакції з лугами й утворює темно-сині купрати $\text{Me}^I_2\text{CuO}_2$ (де Me^I – лужний метал), наприклад:



Під дією лугів на розчини солей Купруму(II) утворюється синій осад купрум(II) гідроксиду $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який під час нагрівання досить легко розкладається:



Реакція розкладу розпочинається вже за температури 60°C . Купрум (II) гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$, як і відповідний оксид, має переважно основні властивості. В разі додавання сильних кислот осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко розчиняється:



З розбавленими розчинами лугів $\text{Cu}(\text{OH})_2$ практично не реагує, під дією концентрованих розчинів лугів утворюються темно-сині гідроксокомплекси, наприклад:



Під час нагрівання до температури 200°C комплексна сполука $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ відщеплює воду і перетворюється на оксокупрат Na_2CuO_2 .

У водному розчині іони Cu^{2+} існують у вигляді аквакомплексів $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які мають блакитне забарвлення (будову цієї та інших комплексних сполук Купруму(II) буде розглянуто далі), тому розчинні солі виділяються у вигляді кристалогідратів, які часто зберігають блакитний або синій колір.

Найбільше значення із солей Купруму (II) має сульфат, який виділяється із розчину у вигляді синього кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (мідний купорос). У кристалічній ґратці цієї сполуки іон Cu^{2+} оточений чотирма молекулами води, центри яких утворюють квадрат; одна молекула води є місточною, вона сполучена водневими зв'язками з іоном SO_4^{2-} та однією з молекул води, що оточує іон Cu^{2+} .

Під час нагрівання мідний купорос зневоднюється і послідовно перетворюється на $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 . Безводний купрум сульфат безбарвний. Внаслідок взаємодії із сульфатами лужних металів та амонію купрум (II) сульфат у водному розчині утворює подвійні сульфати $\text{Me}^I_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Купрум (II) нітрат виділяється з водних розчинів у вигляді кристалогідратів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Безводний купрум (II) нітрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ не можна одержати зневодненням кристалогідратів внаслідок перебігу реакції розкладу купрум(II) нітрату з утворенням оксиду CuO . Його добувають дією на мідь рідкого N_2O_4 :



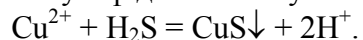
За нагрівання до температури 90°C цей сольват перетворюється на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Цікаво, що ця сіль під час нагрівання до температури $150\text{--}200^\circ\text{C}$ у вакуумі сублімується без розкладу. У газовій фазі існують окремі плоскі молекули з бідентатним нітратом.

Галогеніди Купруму(II), що виділяються з розчинів, мають склад $\text{Cu}\Gamma_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (де $\Gamma = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$). Купрум(II) йодид CuI_2 не добуто. Блакитний купрум(II) фторид мало розчинний у воді, а блакитний хлорид і коричнево-зелений бромід купруму(II) добре розчинні. У кристалах $\text{Cu}\Gamma_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ атом Купруму сполучений з двома молекулами води і двома атомами Хлору. Він утворює плоскі елементарні ланки:

У разі додавання до галогенідів Купруму(II) галогеноводневих кислот або галогенідів лужних металів утворюються аніонні комплексні сполуки, найчастіше $\text{Me}^I_2[\text{Cu}\Gamma_4]$ і $\text{Me}^I[\text{Cu}\Gamma_3]$.

Багато солей Купруму (II) є не розчинними у воді. До найменш розчинних солей належить чорний купрум (II) сульфід CuS , який

утворюється внаслідок взаємодії простих речовин або під дією сірководню чи розчинних сульфідів на сполуки Купруму(II):



Купрум (II) карбонат CuCO_3 не добуто. Під час взаємодії солей Купруму(II) з карбонатами лужних металів утворюється нерозчинний гідроксокарбонат:



Кристалічні основні карбонати трапляються в природі у вигляді дуже красивих мінералів: зеленого малахіту $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (або $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) і синього лазуриту $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Під час взаємодії іонів Cu^{2+} і NCS^- утворюється нерозчинний купрум(II) тіоціанат $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ чорного кольору. Вже за звичайних умов він поступово відновлюється до також нерозчинної безбарвної солі CuNCS . За надлишку іонів NCS^- утворюється зелений комплексний іон $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Для Купруму (II) дуже характерні реакції комплексоутворення. Крім згаданих вище комплексних сполук з водою, іоном NCS^- , галогенід-іонами, іон Cu^{2+} утворює багато комплексних сполук з іншими лігандами. Оскільки d-підрівень в іоні Cu^{2+} незавершений ($3d^9$), то усі комплексні сполуки Купруму (II) забарвлені.

Максимальне координаційне число Купруму (II) дорівнює 6, проте в таких сполуках чотири координовані групи розташовані на менших відстанях від центрального атома, ніж дві інші. Так, у комплексній сполуці $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ довжина зв'язку атома Купруму з чотирма атомами Оксигену, що лежать в екваторіальній площині, дорівнює 195 пм, а з двома іншими (аксіальна площина) – 280 пм. Аналогічна ситуація простежується в аквакомплексах, гало- генідних комплексах та ін. Внаслідок цього чотири ліганди, розміщені в екваторіальній площині, сполучені з атомом Купруму набагато міцніше, ніж два інших, розміщених в аксіальній площині.

Іноді різниця відстаней та енергій зв'язку настільки велика, що комплексні сполуки Купруму (II) розглядають як квадратні і вважають, що їх координаційне число дорівнює 4.

Найпростіше нерівноцінність лігандів. у комплексних сполуках Купруму (II) з координаційним числом 6 можна пояснити з позицій теорії кристалічного поля. Справді, розглядаючи розподіл дев'яти 3d-електронів атома Купруму (II) в октаедричному поліможна дійти висновку, що на одній із d-орбіталей, які напрямлені на ліганди, розміщений один, а на іншій – два електрони. Менші сили

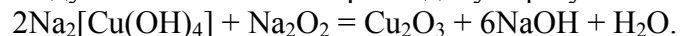
відштовхування (і більш вигідний енергетичний стан) виникатимуть, коли неспарений 3d-електрон перебуватиме на орбіталі dx^2-y^2 , яка напрямлена на чотири ліганди, що також є носіями негативного електричного поля. Наявність електронної пари на dz^2 -орбіталі спричинює посилення відштовхування двох лігандів, розміщених по осі z. У зв'язку з цим комплексні сполуки Купруму(II) найчастіше мають конфігурацію викривленого (видовженого) октаедра. Відповідним чином часто записують і формули комплексних сполук: гексааквакаціон $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, гексагідроксоаніон $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ і т.д.

Під дією амоніаку на розчини солей Купруму (II) молекули води у внутрішній сфері поступово заміщуються на молекули NH_3 з утворенням комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, який має інтенсивний синьо-фіолетовий колір. Заміщення п'ятої молекули води відбувається лише в концентрованому розчині амоніаку, Чотири молекули NH_3 сполучені з іоном Cu^{2+} набагато міцніше, ніж п'ята, що підтверджують значення ступінчастих констант стійкості комплексу: $K_1 = 1,4 \cdot 10^4$, $K_2 = 3,2 \cdot 10^3$, $K_3 = 7,8 \cdot 10^2$, $K_4 = 1,4 \cdot 10^2$, $K_5 = 0,3$. З водного розчину можна виділити кристалічні комплексні сполуки з чотирма молекулами NH_3 , наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

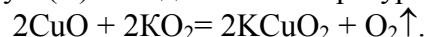
Отже, в аміачних комплексних сполуках Купруму (II) також утворюються чотири міцні зв'язки у площині і ще два слабких зв'язки, що завершують октаедр. Іон Купруму (II) утворює численні комплекси з поліфункціональними органічними лігандами, наприклад з етилендіаміном $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (а також $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{2+}$ – у разі великого надлишку ліганда), оксалат-іоном $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, амінооцтовою кислотою $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Купрум (II) ацетат також можна розглядати як комплексну сполуку. У кристалічному стані вона є димером складу $[\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ і має таку саму будову, як і хром(II) ацетат. Кожен атом Купруму координує по чотири атоми Оксигену ацетат-іонів, причому утворюється структура, близька до квадратної: обидва атоми Оксигену карбоксильних груп координуються атомами Купруму, атоми Оксигену однієї карбоксильної групи сполучаються з різними атомами Купруму. Крім того, на більшій відстані розміщена одна молекула води, а атоми Купруму утворюють зв'язок між собою (кластер). Отже, кожен атом Купруму перебуває у звичайному оточенні з шести атомів, що утворюють видовжений октаедр.

Сполуки Купруму (III) найчастіше добувають окисненням сполук Купруму (II). Темно-червоний купрум (III) оксид Cu_2O_3 утворюється під час окиснення купрум (II) гідроксиду $\text{Cu}(\text{OH})_2$ або $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ дією натрій пероксиду Na_2O_2 або калій пероксодисульфату $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Калій купрат(III) KCuO_2 добувають сплавленням калій надпероксиду з купрум (II) оксидом за температури 450°C :



Це – кристалічна речовина, колір якої змінюється від блакитного до темно-синього. Водою калій купрат (III) повністю розкладається з утворенням коричневого осаду (ймовірно Cu_2O_3). Світло-зелений фторидний комплекс купруму (III) $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ утворюється під дією фтору на суміш хлоридів калію і купруму(II). Сполуки Купруму (III) нестійкі, вони є дуже сильними окисниками. У кислому середовищі вони перетворюються на солі Купруму (II), окиснюючи кисень або хлор.

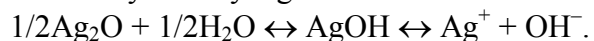
Вихідною сполукою Аргентуму для добування інших його сполук зазвичай є аргентум (I) нітрат AgNO_3 , який одержують розчиненням срібла в нітратній кислоті.

Під дією лугів на розчини солей Аргентуму (I) утворюється бурий осад аргентум (I) оксиду:



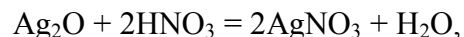
Утворення аргентум (I) оксиду під час перебігу цієї реакції пояснюють тим, що аргентум (I) гідроксид AgOH існує лише у дуже розбавлених розчинах, за більших концентрацій він розкладається на Ag_2O і H_2O .

Аргентум (I) оксид Ag_2O дещо розчинний у воді ($\sim 0,02$ г/л за температури 20°C). При цьому він вступає в оборотну реакцію з водою й утворює досить сильну основу AgOH :



Константи рівноваги за температури 25°C для реакції перетворення Ag_2O на AgOH і дисоціації AgOH становлять відповідно $1,8 \cdot 10^{-6}$ та $2 \cdot 10^{-2}$. Значення константи дисоціації AgOH свідчить, що за концентрацій, які відповідають насиченому розчину, ступінь дисоціації AgOH наближається до одиниці, тому розчин AgOH має лужну реакцію.

Аргентум (I) оксид Ag_2O досить легко взаємодіє з розчинами сильних кислот:



але він здатний розчинятися і в концентрованих розчинах лугів з утворенням гідроксокомплексу:

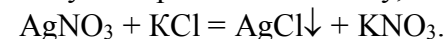


За температури понад 160°C аргентум (I) оксид Ag_2O розкладається на прості речовини.

Розчинні солі Аргентуму, що містять залишки сильних кислот (AgNO_3 , AgClO_4 та ін.), практично не піддаються гідролізу. Це підтверджує те, що AgOH є досить сильного основою. Іон Ag^+ має завершений $(n-1)d$ -підрівень ($4d^{10}$), тому аквакомплекс $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ і розчинні солі Аргентуму (I) – безбарвні (якщо незабарвленим є аніон).

Цікаві властивості має аргентум перхлорат AgClO_4 , який добре розчиняється не тільки у воді та полярних органічних розчинниках, а й на відміну від інших солей також у неполярних розчинниках, наприклад у бензолі.

Розчинність галогенідів Аргентуму зменшується в разі переходу від фториду AgF до йодиду Аргентуму AgI . Розчинний AgF можна одержати дією HF на аргентум(I) оксид. Він виділяється у вигляді кристалогідрату $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який втрачає кристалізаційну воду вже за температури понад 40°C . Нерозчинні AgCl (білий), AgBr (жовтуватий), AgI (жовтий) можна добути за реакціями обміну, наприклад:



Добутки розчинності галогенідів Аргентуму при переході від AgCl до AgI швидко зменшуються і становлять: для хлориду AgCl – $1,56 \cdot 10^{-10}$, броміду AgBr – $5,3 \cdot 10^{-13}$, йодиду AgI – $8,3 \cdot 10^{-17}$. Нерозчинними є також псевдогалогеніди Аргентуму (I) – білі ціанід AgCN та тиоціанат AgSCN . Деякі нерозчинні солі Аргентуму (I) мають характерне забарвлення, наприклад аргентум хромат Ag_2CrO_4 – червоно-коричневе, аргентум фосфат Ag_3PO_4 – жовте, аргентум сульфід Ag_2S – чорне. Аргентум сульфід Ag_2S належить до найменш розчинних сполук Аргентуму, добуток його розчинності становить $2 \cdot 10^{-50}$.

Утворення нерозчинних солей Аргентуму використовують в аналітичній хімії для якісного і кількісного визначення відповідних аніонів.

Відомо багато комплексних сполук Аргентуму (I) як у розчинах, так і в твердому стані. Найстійкіші комплекси Ag^+ мають лінійну будову $L-\text{Ag}-L$. Навіть типові хелатоутворювальні ліганди не дають циклів, а входять до складу багатоядерних сполук, виступаючи місточками між іонами Ag^+ . Прикладом може бути етилендіамін, який під час взаємодії з

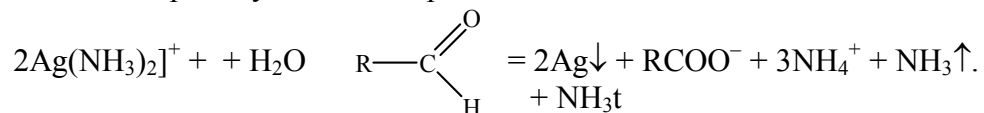
AgCl утворює сполуку $\text{ClAgNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{AgCl}$. З монодентатними лігандами утворюються сполуки AgL , AgL_2 , AgL_3 , AgL_4 , але якщо константи утворення K_1 і K_2 зазвичай мають досить великі значення, то K_3 і K_4 відносно малі, тобто в розчинах переважають сполуки складу AgL_2 . Прикладом можуть бути аміачні комплекси Аргентуму(I).

Під дією амоніаку на нерозчинні сполуки Аргентуму утворюється комплексний іон $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, реакція утворення якого є причиною розчинення AgCl в аміаку:



Ця реакція є оборотною, рівновага зміщується в бік утворення розчинного комплексу в разі надлишку амоніаку. Під час переходу до менш розчинних бромиду AgBr і йодиду AgI рівновага все більшою мірою зміщується в бік утворення осаду, і йодид AgI з розчином амоніаку практично не реагує.

Внаслідок відновлення аміачних комплексів Аргентуму(I) альдегідами, глюкозою чи деякими іншими відновниками виділяється металічне срібло у вигляді дзеркала:

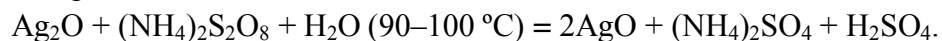


Цю реакцію застосовують під час виготовлення дзеркал, а також для якісного і кількісного визначення альдегідів. Стійкіші комплекси із Аргентумом(I) утворює тіосульфат-іон, тому під дією натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ всі галогеніди Аргентуму розчиняються, наприклад:

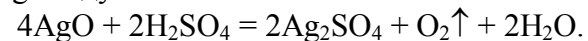


Цю реакцію використовують для видалення AgBr із фотоматеріалів після процесу проявлення (фіксаж). Аргентум (I) утворює комплексні сполуки з алкенами, алкінами (наприклад, аргентум ацетиленід $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$), алкіл- і арилпохідними фосфіну.

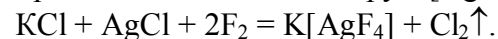
Відомо багато сполук Аргентуму (II), але вони дуже нестійкі і не мають практичного значення. Темно-коричневий фторид AgF_2 утворюється під дією фтору на дрібнодисперсне металічне срібло. Чорний Аргентум (II) оксид Ag_2O добувають окисненням Ag_2O іонами пероксодисульфату $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ у нейтральному або кислому середовищі під час нагрівання:



Оксид AgO є дуже сильним окисником:

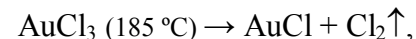


Доведено, що в оксиді AgO містяться іон Ag^+ з лінійною координацією двох атомів Оксигену та іон Ag^{3+} з площинною квадратною координацією чотирьох атомів Оксигену, тобто насправді іон Ag^{2+} відсутній ($\text{Ag}^{+1}\text{Ag}^{+3}\text{O}_2$). Під час анодного окиснення Аргентуму (I) у лужних розчинах утворюється чорний осад, склад якого наближається до Ag_2O_3 . Припускають, що ця сполука містить Аргентум(III). Під дією фтору на суміш хлоридів калію, і аргентуму(I) утворюється тверда речовина жовтого кольору $\text{K}[\text{AgF}_4]$:

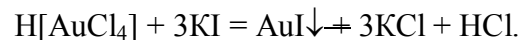


Аргентум має ступінь окиснення +3, ймовірно, також у сполуках, які утворюються під час окиснення Аргентуму(I) періодатом, наприклад $\text{K}_5\text{H}_2\text{Ag}(\text{IO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Сполуки Ауруму (I) найчастіше добувають із сполук Ауруму(III). Так, під час нагрівання хлориду Ауруму(III) AuCl_3 утворюються AuCl і Cl_2 :



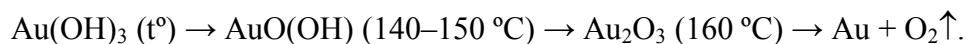
під дією іонів Γ на сполуки Ауруму(III) – малорозчинний аурум(I) йодид AuI :



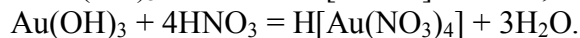
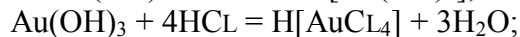
Особливо стабілізується ступінь окиснення +1 за наявності іонів CN^- , які утворюють дуже стійкий комплекс Ауруму (I) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Для Ауруму(I), як і для Купруму(I) та Аргентуму(I), найхарактернішими є практично нерозчинні галогеніди AuCl , AuBr , AuI , а також псевдогалогеніди (AuCN). Всі ці сполуки мають ланцюгову будову: $-\Gamma-\text{Au}-\Gamma-\text{Au}-\Gamma-\text{Au}-$. Для комплексних сполук Ауруму (I) найхарактернішим є координаційне число 2, наприклад $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Як і відповідні сполуки Купруму і Аргентуму, вони мають лінійну будову. Під час добування сполук Ауруму найчастіше виходять із гідроген тетрахлораурату (золотохлороводневої кислоти) $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, яка утворюється під дією царської горілки на золото, або з аурум (III) хлориду AuCl_3 , що є продуктом взаємодії золота із хлором. Під дією лугів на розчини AuCl_3 або $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ виділяється бурий осад аурум (III) гідроксиду $\text{Au}(\text{OH})_3$:



Під час висушування відбуваються процеси поступового його зневоднення:

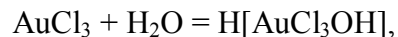


Аурум (III) гідроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ є амфотерною сполукою з деяким переважанням кислотних властивостей. Продуктами взаємодії $\text{Au}(\text{OH})_3$ з кислотами і лугами є аніонні комплекси:

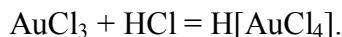


Аніонні комплекси – найхарактерніші сполуки Ауруму(III).

Гідратований катіон $\text{Au}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ у розчинах не існує. Сполуки Ауруму (III), які умовно можна вважати солями Ауруму (III), наприклад AuCl_3 або AuBr_3 , добувають "сухим" способом, тобто безпосередньою взаємодією золота з галогеном за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$. Ці сполуки – червоні кристалічні речовини, вони є димерами (Au_2Cl_6 , Au_2Br_6) як у кристалічному стані, так і в парі. Під час розчинення у воді вони перетворюються на аніонні комплекси:



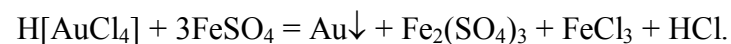
а під дією галогеноводневих кислот – на тетрагалогеноаурати, наприклад:



Комплекси Ауруму (III) мають квадратно-площинну конфігурацію, що відповідає dsp^2 -гібридації орбіталей іона Au^{3+} . Із комплексів з неорганічними лігандами відносно високу стійкість мають сполуки з іонами Cl^- та Br^- . Так, якщо до розчину $\text{H}[\text{AuCl}_3\text{OH}]$ додати AgNO_3 ; то осад хлориду AgCl не утворюється, а відбувається обмін протонів на іони Ag^+ ; продуктом обміну є малорозчинний $\text{Ag}_2[\text{AuCl}_3\text{O}]$. З кислоти $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ за реакціями обміну можна добути низку солей типу $\text{Me}^I[\text{AuCl}_4]$. Ці сполуки мають жовте забарвлення.

Значно менш стійкими є комплекси з оксоаніонами, Продукт взаємодії $\text{Au}(\text{OH})_3$ з HNO_3 можна виділити як кристалогідрат $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а за наявності іонів лужних металів – солі, наприклад $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$. Аналогічно можна добути також сульфатні комплекси, наприклад $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$. Водною нітрато- і сульфатокomплекси розкладаються з утворенням $\text{Au}(\text{OH})_3$. У кристалічному стані виділено і гідроксокомплекси, наприклад жовтий $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ і малорозчинний зелений $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сполуки Ауруму (III) є сильними окисниками. Реакцію сполук Ауруму (III) із Ферумом (II) використовують в аналітичній хімії для відокремлення Ауруму від інших металів:



Мідь, завдяки високій електропровідності й гнучкості, використовують для виготовлення електричного дроту. На це витрачається понад половини всієї міді, що виробляється. Широко використовують різні сплави міді, зокрема латуні (сплави міді, цинку та деяких інших металів), бронзи (сплави міді та олова або міді, алюмінію, заліза і нікелю). Велике значення мають також мідно-нікелеві сплави. Низку сполук Купруму використовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства. Сполуки Купруму також є ефективними каталізаторами багатьох органічних синтезів, особливо тих, що відбуваються за участю етилену та ацетилену. Головними споживачами срібла є електротехніка і радіоелектроніка (срібні контакти, посріблені деталі). Значні кількості срібла йдуть на виготовлення фотоплівки і фотопаперу, що містять аргентум бромід. Високі технічні характеристики мають срібно-цинкові акумулятори, які за потужністю значно перевищують свинцеві й залізо-нікелеві. Срібло також використовують для виготовлення дзеркал. Срібло часто застосовують в органічному синтезі як каталізатор, особливо в реакціях окиснення органічних сполук. Зі срібла і золота виготовляють ювелірні вироби. Золото є еквівалентом грошей і більша його частина міститься у сховищах банків. Це обмежує технічне використання Ауруму, та його все ж використовують у приладобудуванні, для виготовлення зубних протезів та в деяких інших галузях.

Контрольні питання і задачі

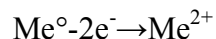
1. У мідній руді міститься 5 % міді, яка входить до складу мінералу халькозину. Який вміст у руді пустої породи?
2. У мікродоброві (мідному купоросі) є 4% домішок. Скільки міді вноситься в ґрунт з 10 кг цієї солі?
3. Яка кількість Купрум (II) оксиду, води й вуглекислого газу має утворитися при розкладі 111 г малахіту $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$?
4. Скільки грамів міді можна витіснити, діючи 14 г заліза на розчин Купрум (II) сульфату?
5. В руді міститься 10% халькопїриту CuFeS_2 . З 1 т руди виплавляють 33 кг міді. Який вихід в процентах від теоретичного?
6. Термохімічне рівняння реакції між Купрум (II) оксидом і хлоридною кислотою: $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 15,25 \text{ кДж/моль}$. Яка кількість теплоти виділиться, якщо в кислоті розчиниться 200 г оксиду?

7. 12,5 г мідного купоросу розчинено в 87,5 мл води. Яка концентрація безводної солі в цьому розчині?

Лужноземельні метали

Лужноземельні металічні елементи - це s-елементи, які розміщуються у головній підгрупі II групи періодичної системи, а саме: Берилій (Be), Кальцій (Ca), Магній (Mg), Стронцій (Sr), Барій (Ba), Радій (Ra).

Електронна формула - ns^2 , у збудженому стані - ns^1np^1 . Зі збільшенням порядкового номера збільшується атомний радіус елементів, відповідно зменшується електронегативність та енергія іонізації. Лужноземельні метали в реакціях виявляють лише відновні властивості (віддають електрони із зовнішнього електронного шару), лише валентність II і ступінь окиснення +2. Атоми цих металічних елементів мають низькі потенціали іонізації, які зменшуються в групі зверху донизу. Легко утворюють іон складу Me^{2+} :



Хімічна активність елементів II групи зростає зі збільшенням радіуса атома (від Берилію до Радію), і посилюються металічні властивості.

Прості речовини, утворені елементами родини лужноземельних металічних елементів, називають лужноземельними металами. Вони мають велику реакційну здатність, утворюють сполуки з іонним типом зв'язку. Це активні в хімічному відношенні метали, однак менш активні, ніж лужні. Усі лужноземельні метали, крім радію, відносять до легких.

Усі лужноземельні метали мають сріблясто-білий колір, вони легкі, м'які, легкоплавкі, розрізаються скальпелем, мають хорошу електропровідність. На повітрі вкриваються шаром, який поряд з оксидами MeO містить перокси MeO_2 і нітриди Me_3N_2 . Через легкість окиснення на повітрі лужноземельні метали зберігають під шаром гасу.

Берилій утворює оксид і гідроксид, які мають амфотерні властивості. Усі інші елементи утворюють оксиди MeO та гідроксиди $Me(OH)_2$, які виявляють основні властивості, що посилюються зі збільшенням порядкового номера елемента. Усі основи, крім $Mg(OH)_2$ та $Be(OH)_2$ - луги. Магній гідроксид розчиняється лише у гарячій воді; одержаний гідроксид при нагріванні взаємодіє з кислотними оксидами.

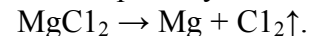
Леткі сполуки лужноземельних металічних елементів забарвлюють безбарвне полум'я в характерні кольори: сполуки Кальцію - у цегляно-червоний колір, Стронцію і Радію - у кармінно-червоний, Барію - у жовто-зелений.

Магній - 12-й елемент періодичної таблиці, заряд ядра - +12. Хімічний символ - Mg, відносна атомна маса - 24. Відомо три стабільні природні ізотопи Магнію: ^{24}Mg (78,6 %), ^{25}Mg (10,1 %), ^{26}Mg (11,3 %). Утворює просту речовину магній. Виявляє валентність II і ступінь окиснення +2. Електронні формули: $_{12}Mg \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 - 2e^- \rightarrow _{12}Mg^{2+} \ 1s^2 2s^2 2p^6$; $_{12}Mg \ *...3s^1 3p^1$.

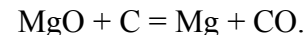
Магній - 8-й за поширеністю елемент земної кори (1,87 % маси, тобто його кларк - майже 19 кг/т). Трапляється у вигляді мінералів магнезиту $MgCO_3$, доломіту $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, карналіту $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каїніту $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, бішофіту $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. До складу основних порід також входять силікати: тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, азбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ тощо. Багато його у морській воді - 0,12-0,13 % (саме іон Mg^{2+} надає їй гіркоти). Входить до складу хлорофілу (2,7 %). Магній - пластичний сріблясто-білий метал. Його густина при 20 °C - 1,737 г/см³ (на третину менша за густину алюмінію, а міцність удвічі більша), температура плавлення - 651 °C, температура кипіння - 1103 °C.

Магній добувають:

а) електролітичним розкладом карналіту або магній хлориду:



а) відновленням з його оксиду за допомогою аморфного вуглецю за температури 2000°C:

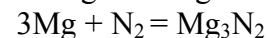
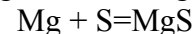
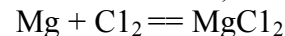


Метал дуже активний, на повітрі (подібно до алюмінію) вкривається оксидною плівкою, подальше окиснення можливе лише при нагріванні (>300 °C). У хімічних реакціях виступає як сильний відновник. Магній реагує:

із простими речовинами:

- з киснем (горить яскравим полум'ям): $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$; $\Delta H \ll 0$

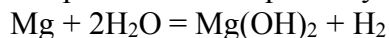
- з усіма неметалами (подібно до Кальцію):



1) зі складними речовинами:

- з карбон (IV) оксидом: $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$

з водою при нагріванні реагує дуже повільно через утворення малорозчинного гідроксиду:

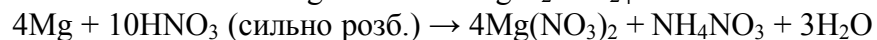


Але з водяною парою реагує легко: $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{H}_2\uparrow$

- з оксидами і галогенідами багатьох металічних елементів, легко відбираючи Оксиген і галогени: $3\text{Mg} + \text{MoO}_3 = 3\text{MgO} + \text{Mo}$

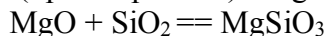


- з кислотами: $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

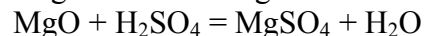


Магній оксид MgO - основний оксид. З водою не реагує, взаємодіє:

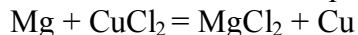
- з кислотними оксидами (при нагріванні): $\text{MgO} + \text{SO}_3 = \text{MgSO}_4$



- з кислотами: $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$



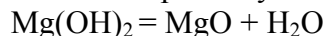
- із солями, витісняючи менш активні метали з розчинів солей:



У лабораторії добувають:

а) спалювання металічного магнію: $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$

б) термічний розклад магній гідроксиду:

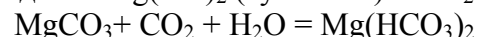


У промисловості - термічний розклад магній карбонату: $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$

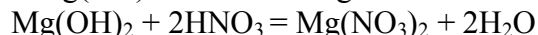
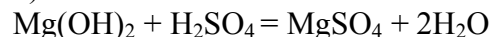
Магній гідроксид - нерозчинна у воді речовина білого кольору. При нагріванні розкладається: $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$

Взаємодіє:

- з кислотними оксидами: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ (суспензія)} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

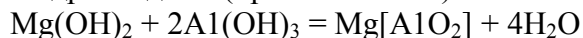


- з кислотами (легко):

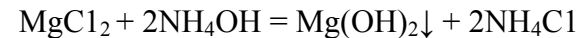
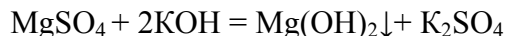


- з амфотерними оксидами (при сплавленні): $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{ZnO} = \text{MgZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

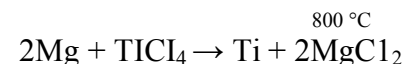
- з амфотерними гідроксидами (при сплавленні):



Добувають магній гідроксид дією лугів або аміачною водою на розчини солей Магнію:



Магній дуже широко використовують як основу у виробництві легких міцних сплавів для космічної та авіаційної промисловості, в автомобіле- та приладобудуванні; у металургії - як відновник для добування деяких металів (наприклад, титану) з їхніх оксидів і галогенідів (магнійтермія):



Також його застосовують в органічному синтезі. Яскраве полум'я горіння (у реакції з окисниками) раніше використовували для фотоспалаху, а зараз у піротехніці. Магній оксид через низьку теплопровідність і високу температуру плавлення (витримує температуру до 2800°C) застосовують як вогнетривкий матеріал, теплоізолятор (аналогічно азбест і тальк), для виготовлення деяких видів цементу, а також вогнетривкої кераміки. Магній перхлорат $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ використовують як водопоглинач для осушування газів (кристалогідрат містить шість молекул води). Великі перспективи мають сполуки Магнію в електротехнічній галузі (виробництво потужних електричних батарей і сухих елементів).

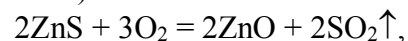
d-ЕЛЕМЕНТИ II ГРУПИ

До d-елементів II групи належать Цинк Zn , Кадмій Cd і Меркурій (ртуть) Hg , які є останніми d-елементами відповідно четвертого, п'ятого і шостого періодів. Їхні атоми мають завершені d-підрівні, електронна конфігурація валентних підрівнів $(n-1)d^{10}ns^2$. Для цих елементів характерний ступінь окиснення +2, що відповідає стану, коли атоми віддають зовнішні s-електрони. На відміну від Цинку і Кадмію існує низка сполук Меркурію, де він формально має ступінь окиснення +1. Іони Hg^+ сполучені між собою ковалентним зв'язком й утворюють кластерне угруповання $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$, тому сполуки Меркурію (I) мають діамантні властивості. На величину радіуса атома Меркурію впливає не тільки d-стиснення, а й f-стиснення, оскільки d-елементи шостого періоду (крім La) розміщені після f-елементів – лантанодів. У зв'язку з цим хімічна активність металічної ртуті набагато менша, ніж цинку і кадмію.

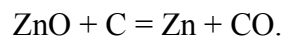
Сполуки Цинку, Кадмію і Меркурію містяться переважно у поліметалічних рудах. Кадмій і Меркурій можна вважати рідкісними елементами, хоча слід зазначити, що способи їх відокремлення від інших компонентів, які містяться в поліметалічних рудах, та добування самих металів є порівняно нескладними. Тому сполуки цих елементів і самі метали досить доступні.

Найважливішим мінералом Цинку є сфалерит (цинкова обманка) ZnS , яка входить до складу поліметалічних руд. Важливою рудою є також смітсоніт ZnCO_3 . У цих рудах містяться також сполуки Плюмбуму, Купруму, Феруму, Стануму та ін. Кадмій є супутником Цинку, мінерали Цинку (наприклад, сфалерит) містять 0,5–1 %, іноді до 5 % Кадмію. Рідше трапляються самостійні мінерали кадмію, наприклад гринокіт CdS . Найважливішим мінералом Меркурію є кіновар HgS , яка найчастіше є складовою частиною поліметалічних руд, що містять також Купрум, Плюмбум, Цинк, Вольфрам, Стибій, Аргентум та інші елементи. Для промислового добування використовують руди з вмістом Меркурію 0,2–0,3 %.

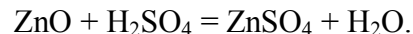
Цинк добувають із поліметалічних руд, в яких вміст цинку становить 1–4 %. Руди збагачують селективною флотацією. Цинкові концентрати (50–60 % ZnS) випалюють:



після чого цинк відновлюють коксом або вугіллям за температури 1200–1300 °C:



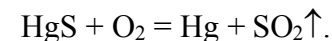
Пара цинку, конденсуючись, утворює компактні зливки або дрібнодисперсний цинковий пил. Далі цинк від домішок заліза та свинцю очищують ліквациєю, тобто відстоюванням рідкого цинку за температури 500 °C. Чистіший метал можна добути ректифікацією. Для переробки бідних цинкових руд використовують гідрометалургійний спосіб, за яким руду після випалювання обробляють розбавленим розчином сульфатної кислоти:



Розчин ZnSO_4 піддають електролізу, на катоді виділяється металічний цинк. Аноди виготовляють зі свинцю, катоди – алюмінію, оскільки шар цинку, що утворюється на катоді, порівняно легко знімається з алюмінію. Із відходів цинкового виробництва добувають багато інших кольорових, рідкісних та розсіяних металів. Кадмій, який є супутником цинку, виділяють з розчинів ZnSO_4 (що містить також інші

катіони, включаючи Cd^{2+}) під час гідрометалургійного добування цинку. До цього розчину додають цинковий пил. Цинк витісняє менш активний кадмій, а також мідь, утворюється мідно-кадмієва суміш (кек). Під дією розбавленого розчину сульфатної кислоти на цю суміш кадмій у вигляді CdSO_4 переходить у розчин. Із цього розчину кадмій добувають електролізом або дією цинкового пилу. Металічний кадмій очищають переплавлянням під шаром розплавленого лугу, цинк відокремлюється від кадмію з утворенням цинкату. Кадмій високого ступеня чистоти можна добути вакуумною дистиляцією.

Для добування ртуті ртутні руди (або ртутні концентрати) піддають випалюванню:



Внаслідок випалювання утворюється металічна ртуть, оскільки її оксид за високих температур термічно нестійкий. Після охолодження пара ртуті конденсується і збирається в залізні приймачі. Для очищення ртуть пропускають у вигляді крапель крізь розбавлений розчин нітратної кислоти, внаслідок чого активніші метали переходять у водний розчин. Після цього ртуть промивають водою і переганяють у вакуумі.

Цинк, кадмій і ртуть – сріблясто-білі метали з ледь помітним блакитним відтінком. На повітрі цинк і кадмій покриваються оксидними плівками і тьмяніють. Ці метали – легкоплавкі, ртуть – єдиний метал, що за звичайних умов перебуває в рідкому стані. Деякі властивості цинку, кадмію і Меркурію наведено в табл. 7.

Таблиця 7 - Фізичні властивості металів підгрупи цинку

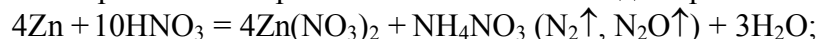
Властивість	Zn	Cd	Hg
Густина, г/см ³	7,13	8,65	13,55
Температура плавлення, °C	419,5	321	–38,9
Температура кипіння, °C	906	778	356,95
Твердість (за шкалою Мооса)	2,5–2,9	2,0	1,5
Електропровідність (Hg =1)	16,3	14,9	1

У ряду $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ температури плавлення елементів знижуються. Така закономірність є протилежною відносно інших підгруп d-елементів. Це пояснюється тим, що (n–1)d-підрівні атомів перелічених елементів завершені, їх участь в утворенні металічного

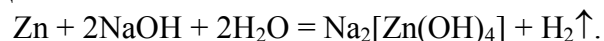
зв'язку є незначною. Привертає увагу також послаблення відновних властивостей металів від цинку до ртуті.

Ртуть за звичайних умов розчиняє багато металів; тверді та рідкі розчини, що утворюються при цьому, називають амальгамами. Часто під час взаємодії металів з ртуттю утворюються інтерметалічні сполуки, наприклад золото дає Hg_3Au_2 , HgAu_3 ; натрій утворює із ртуттю сім сполук, калій – п'ять, найстійкішою є KHg_2 .

Цинк і кадмій витісняють водень з розчинів сильних кислот (наприклад, HCl , H_2SO_4), ртуть з розчинами цих кислот не взаємодіє. З нітратною кислотою реагують усі метали згаданої підгрупи, причому зі зміною природи металу в ряду характер утворюваних продуктів змінюється не лише у зв'язку з послабленням відновних властивостей металів, а й тому, що ртуть може окиснитися до ступенів окиснення +1 і +2. Солі Меркурію(I) утворюються за надлишку ртуті, солі Меркурію(II) – за надлишку нітратної кислоти. Реакції взаємодії цинку й ртуті з розбавленим розчином нітратної кислоти можна подати рівняннями

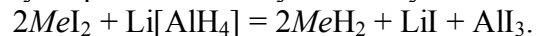


Цинк під час нагрівання реагує з розчинами лугів з виділенням водню, Цинк(II) при цьому зв'язується в розчинний тетрагідроксоцинкат:



Цинк, кадмій і ртуть реагують з багатьма неметалами й утворюють з киснем – оксиди MeO , із сіркою – сульфід MeS , з галогенами – галогеніди $\text{Me}\text{Г}_2$. Реакція взаємодії ртуті з киснем оборотна: за температури близько 300 °С відбувається взаємодія простих речовин, а за температури понад 400 °С Меркурій(II) оксид розкладається. Кадмій, ртуть та їхні сполуки дуже отруйні. Металічна ртуть помітно випаровується вже за звичайних температур, тому в закритих приміщеннях можливе отруєння парами ртуті.

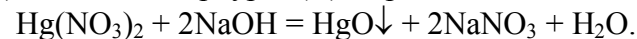
З воднем цинк, кадмій і ртуть не взаємодіють, але внаслідок перебігу реакції обміну йодидів елементів з алюмогідридом літію в ефірному розчині утворюються сполуки складу MeH_2 :



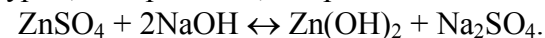
Гідриди ZnH_2 , CdH_2 і HgH_2 – тверді малостійкі речовини, їх стійкість зменшується від ZnH_2 до HgH_2 . Температури розкладу цих речовин становлять відповідно 90, –20 і –125 °С.

Оксиди MeO можна одержати взаємодією простих речовин (цинковий пил горить яскравим блакитно-зеленкуватим полум'ям); а також термічним розкладом оксигеновмісних сполук цих елементів (нітратів, гідроксидів цинку і кадмію, карбонатів цинку і кадмію та ін.).

Меркурій(II) оксид утворюється під дією лугів на розчини солей Меркурію(II), оскільки Меркурій(II) гідроксид нестійкий:



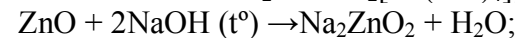
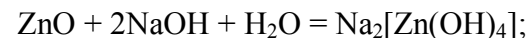
Продуктами реакцій обміну солей цинку та кадмію з лугами, на відміну від меркурію, є гідроксиди, наприклад:



Цинк(II) оксид ZnO – біла тугоплавка речовина ($t_{\text{пл}} = 1969$ °С – під тиском), кадмій(II) оксид CdO – чорна речовина, під час нагрівання до температури 700 °С сублімує і розкладається на кадмій і кисень. Меркурій(II) оксид HgO можна отримати у вигляді жовтої і червоної модифікацій. Обидві модифікації мають однакову будову, але червоній відповідають більші за розміром кристали. Продуктом реакції обміну солей Меркурію(II) з лугами є жовта модифікація, а ртуті з киснем (за температури 300 °С) – червона. Жовта модифікація HgO розкладається за температури 400 °С.

З оксидів елементів підгрупи Цинку у воді трохи розчиняється тільки меркурій(II) оксид (0,5 г/л за температури 20 °С).

Від Цинку до Меркурію зі збільшенням радіусів іонів Me^{2+} , як і в інших підгрупах, основні властивості оксидів і гідроксидів елементів посилюються. ZnO і $\text{Zn}(\text{OH})_2$ мають амфотерні властивості, а CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ і HgO – переважно основні. ZnO і $\text{Zn}(\text{OH})_2$ реагують з розчинами лугів з утворенням гідроксокомплексів, а під час сплавляння з лугами – оксосолей:



Кадмій(II) гідроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$ з розбавленими розчинами лугів практично не реагує, але під час нагрівання у концентрованих розчинах лугів $\text{Cd}(\text{OH})_2$ перетворюється на гідроксокадмат:



Під дією води гідроксокомплекси кадмію повністю розкладаються. Аналогічні гідроксокомплекси Меркурію(II) не виділено.

Оксиди і гідроксиди цинку та кадмію, ртуті (II) оксид реагують із сильними кислотами з утворенням різних солей. У водних розчинах іони Zn^{2+} , Cd^{2+} і Hg^{2+} існують у вигляді аквакомплексів $[Me(H_2O)_4]^{2+}$ і $[Me(H_2O)_6]^{2+}$, тому солі оксигеновмісних кислот виділяються з розчинів найчастіше у вигляді кристалогідратів: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, $HgSO_4 \cdot H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Від Цинку до Ртуті здатність елементів до утворення кристалогідратів знижується. Це виявляється в зменшенні вмісту кристалізаційної води (наприклад, у нітратах і сульфатах). Деякі солі Ртуті (II), що виділяються з розчинів (перхлорат, хлорид), не містять кристалізаційної води.

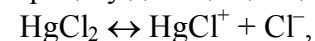
Солі Цинку, Кадмію і Ртуті (II) у розчинах піддаються гідролізу, який у разі солей Ртуті (II) призводить до утворення нерозчинних оксосолей. Тому під час розчинення у воді солей Ртуті (II) до розчину додають відповідну кислоту, щоб зменшити ступінь гідролізу. Галогеніди цинку, кадмію і ртуті (II) можна одержати взаємодією цих металів з відповідними галогенами, дією галогеноводнів чи галогеноводневих кислот на їхні оксиди або гідроксиди. Використовують також реакції обміну інших солей елементів (II) з галогеноводневими кислотами або галогенідами лужних металів. Особливо зручний останній спосіб для добування малорозчинних броміду та йодиду ртуті (II).

Утворення кристалогідратів для галогенідів цинку (II), кадмію (II) і ртуті (II) нехарактерне. Винятками є хлорид і бромід кадмію ($CdCl_2 \cdot nH_2O$ і $CdBr_2 \cdot nH_2O$, $n = 1-4$) та фторид ртуті (II) ($HgF_2 \cdot 2H_2O$).

Хлорид і бромід цинку дуже гігроскопічні, для їх зневоднення використовують перегонку в струмені відповідного галогеноводню. Галогеніди цинку (II), кадмію (II), ртуті (II) – білі кристалічні речовини, лише ртуті (II) йодид HgI_2 має яскраво-червоне забарвлення. Молекули MeI_2 , що існують у газовій фазі, лінійні внаслідок sp -гібридизації валентних орбіталей атомів Zn, Cd і Hg.

Привертає увагу дуже висока розчинність хлориду, броміду та йодиду цинку, хоча фторид цинку у воді практично не розчинний. При переході до кадмію та ртуті розчинність фторидів цих елементів зростає, а інших галогенідів – зменшується: фторид HgF_2 розчинний, сильно гідролізує, бромід $HgBr_2$ – мало розчинний, а йодид HgI_2 – практично не розчинний у воді.

Цікаві особливості має ртуті (II) хлорид $HgCl_2$ (сулема). Ця сполука розчинна у воді (0,3 моль/л, або 81 г/л), але на відміну від переважної більшості інших солей розчини сулеми не проводять електричний струм. Причиною є те, що ця сіль практично не дисоціює на іони. Стану рівноваги процесу дисоціації відповідає схема:



константа рівноваги для якого становить лише $1 \cdot 10^{-7}$. У зв'язку з цим і ступінь гідролізу цієї солі є невеликим. Слід зазначити, що ця сіль погано проводить електричний струм, а отже, погано дисоціює і в розплаві. Електропровідність розплавленої сулеми у 200 000 разів менша, ніж натрій хлориду.

Значно менший ступінь дисоціації, ніж у більшості інших солей (але більший, ніж у $HgCl_2$) мають розчини кадмій йодиду. Низький ступінь дисоціації цих солей у розчинах можна пояснити, якщо розглядати їх як досить стійкі аквагалогенокомплекси: $[HgCl_2(H_2O)_n]$, $[CdI_2(H_2O)_n]$.

Нерозчинними солями є сульфіді елементів підгрупи Цинку. Ці речовини є природними сполуками, тобто компонентами мінералів цих елементів. Чистий цинк сульфід ZnS має біле забарвлення. Кадмій сульфід CdS залежно від способу добування може мати жовтий, оранжевий або червоний колір. У разі добування його за реакціями обміну у водних розчинах він виділяється у вигляді яскраво-жовтого осаду. Ртуті (II) сульфід HgS існує у двох модифікаціях – чорній і червоній. Чорна модифікація HgS утворюється внаслідок перебігу реакцій обміну в розчинах. Внаслідок сублімації вона перетворюється на червону модифікацію, яка існує в природі (кіновар).

Розчинність сульфідів ZnS , CdS і HgS у воді дуже мала і становить відповідно $1 \cdot 10^{-12}$, $6 \cdot 10^{-15}$ і $6 \cdot 10^{-27}$ моль/л. Згідно з цими значеннями змінюється і здатність сульфідів реагувати з кислотами. Так, ZnS не реагує з ацетатною (оцтовою) кислотою, але розчиняється в розбавленому розчині хлоридної кислоти, CdS реагує з достатньо концентрованою хлоридною кислотою, а HgS – лише з концентрованою хлоридною кислотою під час нагрівання.

У разі додавання карбонатів лужних металів до розчинів солей цинку, кадмію і ртуті (II) утворюються осадки основних карбонатів.

Білий нерозчинний карбонат цинку $ZnCO_3$ можна добути за нижчих значень pH. Для цього до розчину солей цинку (II) додають розчин калій гідрокарбонату, насиченого карбон (IV) оксидом:

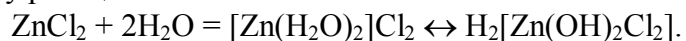


Аналогічний кадмій карбонат можна добути додаванням розчину амоній карбонату до розчинів солей кадмію за наявності амоніаку. Обидва карбонати легко розчиняються в кислотах, у разі нагрівання розкладаються з утворенням оксиду металу і CO_2 . Карбонат Меркурію (II) не добуто.

Для Цинку (II), Кадмію (II) та Меркурію (II) характерні реакції комплексоутворення. У ряду $\text{Zn(II)}-\text{Cd(II)}-\text{Hg(II)}$ стійкість комплексів найчастіше зростає. Найхарактерніші координаційні числа 4 і 6, а для Меркурію (II) – також і 2. Цим координаційним числам відповідають sp^3 -, sp^3d^2 - і sp -гібридизація валентних орбіталей останнього енергетичного рівня іонів Me^{2+} . Нижче подано приклади комплексних сполук з різними типами гібридизації центрального атома. Найчастіше Цинк (II) утворює тетраедричні сполуки, Кадмій (II) – октаедричні, Меркурій (II) – лінійні. Оскільки $(n-1)\text{d}$ -підрівень у комплексах завершений $[(n-1)\text{d}^{10}]$, комплексні іони цих елементів безбарвні. Найстійкішими в розчинах є комплексні сполуки Меркурію (II) з координаційним числом 2, набагато слабкіше приєднуються додаткові ліганди, що добудовують координаційну сферу Меркурію (II) до тетраедра.

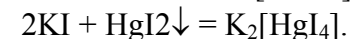
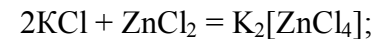
Майже всі сполуки Цинку, Кадмію й Меркурію в кристалічному стані та в розчинах мають координаційну будову. Так, у цинк сульфіді ZnS (сфалериті) атоми Цинку координують по 4 атоми Сульфуру; кожен атом Сульфуру також сполучений з 4 атомами Цинку, здійснюється тетраедротетраедрична координація атомів. Аналогічну будову мають сульфід кадмію і меркурію, цинк оксид.

Як уже зазначалося, солі Цинку, Кадмію й Меркурію в розчинах у кислому середовищі існують у вигляді аквакомплексів, у лужному середовищі іон Zn^{2+} утворює гідросокомплекс. Малодисоційовані у водних розчинах CdI_2 і HgCl_2 розглядають як аквагалогенокомплекси. Галогеніди цинку в розбавлених розчинах добре дисоціюють на іони, а в концентрованих розчинах також існують аквагалогенокомплекси, координовані молекули води відщеплюють протони, тому ці розчини мають кислу реакцію:



Концентрований розчин ZnCl_2 під час нагрівання здатний реагувати з оксидами металів, тому його використовують для зняття оксидних плівок з металів при паянні.

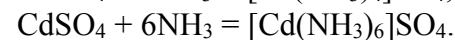
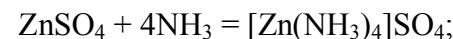
Під дією надлишку галогенідів лужних металів на відповідні галогеніди цинку (II), кадмію (II) і меркурію (II) утворюються аніонні комплекси, причому в разі малорозчинного HgBr_2 чи нерозчинного HgI_2 спостерігається їх розчинення:



Калій тетраїодомеркурат(II)- $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ легко розчиняється у воді, в суміші з KOH під назвою реактив Несслера його використовують для визначення амоніаку.

У тетрагалогенокомплексах цинку і меркурію (II), наприклад $\text{K}_2[\text{ZnCl}_4]$ і $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, аніони мають тетраедричну будову; в аналогічній комплексній сполуці $\text{K}_2[\text{CdCl}_4]$ – октаедричну, причому октаедри сполучені спільними вершинами (частина атомів Хлору координована двома атомами Кадмію). Існують також октаедричні комплекси $\text{Me}_4[\text{CdCl}_6]$ (де $\text{Me} = \text{NH}_4^+$, K , Rb , Cs).

Під дією розбавленого розчину амоніаку на розчини солей цинку і кадмію спочатку утворюються осаді їхніх гідроксидів (або основних солей), а за умови надлишку аміаку – розчинні аміачні комплекси, наприклад:



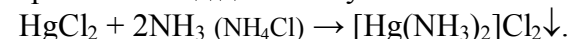
Навіть у тому разі, коли іон Cd^{2+} координує менше число молекул амоніаку, наприклад $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, координаційне число кадмію дорівнює 6. Кристалічний $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ має будову, аналогічну поданий нижче для іонів $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

У водних розчинах за умови нестачі амоніаку можуть існувати різнолігандні аквааміачні комплекси складу $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ та ін. Побічну реакцію утворення осадів гідроксидів пригнічують додаванням до розчину надлишку солі амонію.

Меркурій (II) може утворювати тетрааміачні комплекси тільки у розчинах, які містять великий надлишок аміаку і солей амонію, наприклад:

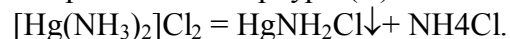


Стійкішими є комплекси Меркурію з координаційним числом 2. Так, під дією амоніаку на розчин HgCl_2 , який містить також хлорид амонію NH_4Cl , утворюється осад діаміакату:



У цій сполуці зв'язок іона Hg^{2+} з молекулою NH_3 досить міцний, тобто неподілена електронна пара молекули NH_3 значно зміщена в бік іона Hg^{2+} . Внаслідок цього і зв'язки $\text{N}-\text{H}$ стають більш полярними, координований іоном Hg^{2+} амоніак набуває здатності до протолітичної дисоціації:

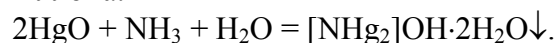
Саме тому в розчинах, де іони NH_4^+ відсутні, комплекс $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ перетворюється на меркурій(II) амідохлорид:



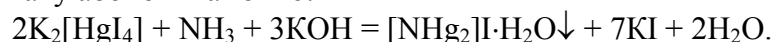
Ця сполука утворюється також у разі безпосередньої дії NH_3 на розчин HgCl_2 за відсутності іонів NH_4^+ :



Відомо досить багато інших сполук Меркурію (II), в яких лігандом виступає депротонований амоніак. Так, під дією амоніаку на меркурій (II) оксид утворюється малорозчинна жовта сполука, яку називають-осною Міллона:

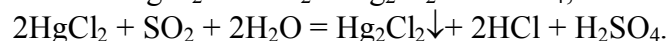
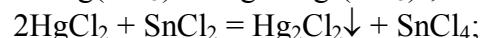
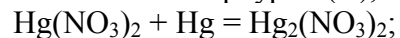


Цю сполуку можна розглядати як похідну NH_4OH , в якому атоми Гідрогену в іоні амонію заміщені на катіони Hg . Під дією кислот на основу Міллона утворюються відповідні солі $[\text{NHg}_2]\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (де $\text{X} - \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , Cl^- , Br^- та ін.). Випадання осаду $[\text{NHg}_2]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$, що має інтенсивне жовто-коричнєве забарвлення, використовують для виявлення у розчинах амоніаку або іонів амонію:



Число сполук Меркурію (I) дуже обмежене. Відомі солі лише Hg_2X_2 (де $\text{X} -$ одновалентні аніони), а також аналогічні солі з двовалентними аніонами. Оксид, гідроксид, комплексні сполуки Меркурію (I) не добуто.

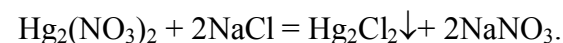
Як уже зазначалося, меркурій (I) нітрат можна одержати дією нітратної кислоти на надлишок ртуті. Сполуки Меркурію (I) можна добути також відновленням солей Меркурію (II), наприклад:



Під час дисоціації розчинних сполук Меркурію (I) утворюються іони, в яких атоми Меркурію сполучені ковалентним зв'язком ($\text{Hg}-\text{Hg}$) $^{2+}$, або Hg_2^{2+} :



Угрупування Hg_2^{2+} зберігається в реакціях обміну, наприклад:

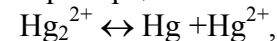


Меркурій(I) хлорид – біла мало розчинна у воді речовина ($2\cdot 10^{-3}$ г/л), під дією світла поступово чорніє, має історичну назву каломель (від грец. "калон" – красивий, "мелас" – чорний).

Ця сполука складається з лінійних молекул $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$. Аналогічні властивості й будову мають білі бромід Hg_2Br_2 , тиоціанат $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ і жовтий йодид Hg_2I_2 . Малорозчинними є безбарвні сульфат Hg_2SO_4 та оксалат $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а також червоний хромат Hg_2CrO_4 .

Розчинні солі Меркурію (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ легко піддаються гідролізу, внаслідок чого утворюються осади оксосолей. Для пригнічення гідролізу до розчинів солей Меркурію (I) додають відповідні кислоти.

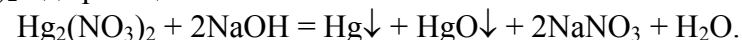
Іон Hg_2^{2+} здатний диспропорціювати за схемою:



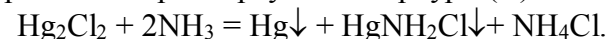
тому сполуки Меркурію(I) завжди містять домішки сполук Меркурію(II).

За наявності іонів ClO_4^- або NO_3^- , які практично не взаємодіють з іонами Hg_2^{2+} і Hg^{2+} , у розчинах встановлюється рівновага, якщо концентрації іонів Hg_2^{2+} і Hg^{2+} співвідносяться між собою як 116 : 1.

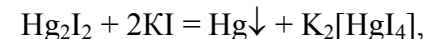
Водночас у разі додавання реагентів, які зв'язують іони Hg^{2+} у нерозчинні або комплексні сполуки, процес диспропорціювання відбувається практично повністю. Так, під дією лугів на розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ йде реакція



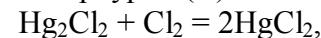
У разі додавання амоніаку до Hg_2Cl_2 миттєво утворюються чорний осад дрібнодисперсної ртуті та меркурій(II) амідохлорид:



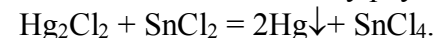
Під дією іонів I^- на Hg_2I_2 також утворюється металічна ртуть у вигляді чорного осаду, а іон Hg_2^{2+} зв'язується у розчинний тетраїодомеркурят:



Під дією окисників сполуки Меркурію (I) можуть повністю перетворитись на сполуки Меркурію (II):



і навпаки, під дією відновників – на металічну ртуть:



Цинк є складовою частиною деяких важливих сплавів, наприклад латуні. Його також застосовують для захисту залізних виробів від

корозії. З цією метою проводять цинкування, тобто нанесення на вироби шару цинку. Цинк зазвичай використовують для виготовлення анодів у хімічних джерелах струму. У вигляді порошку його застосовують як відновник під час добування золота з ціанідних розчинів, під час добування кадмію, міді та срібла, а також у деяких хіміко-технологічних процесах. Оксид цинку ZnO – білий пігмент фарб, його використовують також як активатор вулканізації й вулканізуючий реагент, каталізатор синтезу метанолу та в інших органічних синтезах. У вигляді мазей, паст, присипок тощо оксид цинку ZnO застосовують у медицині, а також у парфумерії. Хлорид цинку застосовують під час паяння для очищення поверхні металів від оксидних плівок, для виготовлення зубних цементів. Сульфат цинку використовують у виробництві віскози, мінеральних фарб, глазурей. Сульфід цинку – складова частина люмінофорів, напівпровідник.

Кадмій входить до складу деяких сплавів. Невелика добавка кадмію до міді значно підвищує її міцність. Сульфід кадмію (жовтий) і селенід кадмію (червоний) – пігменти лаків і фарб, їх використовують також у напівпровідникових приладах. Кадмій та його сполуки застосовують у хімічних джерелах струму, зокрема кадмій – у кадмій-нікелевих акумуляторах, сульфат кадмію та амальгаму кадмію – у гальванічних елементах. Унікальні властивості ртуті – рідкий стан за звичайних умов, корозійна стійкість, досить висока густина – роблять її незамінною для виготовлення багатьох приладів (термометрів, манометрів, барометрів, вакуумних насосів, полярографів). Ртуть у великих кількостях застосовують як рідкий катод під час добування лугів електролізом, для добування низки металів амальгамним способом (Au , Ag , Cu , Cd , In та ін.).

Ртуть використовують для виготовлення ефективних освітлювальних приладів – ртутних ламп. Ртуть та її сполуки – каталізатори в деяких органічних синтезах. Ртуть, кадмій та їхні сполуки дуже отруйні, тому застосування цих елементів намагаються обмежувати.

Контрольні питання і задачі

1. Цинк як мікродобрило вносять у ґрунт з розрахунку приблизно 20 кг $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ на гектар. Скільки це буде в перерахунку на безводну сіль?
2. Під час спалювання 6,5 г цинку виділилося 8,34 ккал теплоти. Скласти термохімічне рівняння цієї реакції.

3. Один із видів латуні містить 60% міді і 40% цинку і є в основному сполукою міді з цинком. Напишіть формулу цієї сполуки.
4. При 300 °С оксид срібла розкладається. Визначіть, що при цьому окислюється і що відновлюється.
5. У складі однієї з поліметалічних руд є: 30% цинку, 18% свинцю, 0,003% срібла, 1,5% міді. Ці метали в руді перебувають у вигляді сполук із сіркою, в яких цинк і свинець двовалентні, а мідь і срібло одновалентні. Обчисліть процентний вміст кожної з сіркомісних сполук у зразку такої руди.

р-ЕЛЕМЕНТИ ІІІ ГРУПИ

Алюміній

Алюміній у вільному стані є типовим металом. Водночас у його сполуках неможливо провести чітку межу між іонним та ковалентним характером зв'язків, які він утворює. Деякі сполуки Алюмінію (галогеніди, гідриди, нітриди) більше нагадують відповідні сполуки Бору, тоді як інші (оксид, сульфід) за своєю поведінкою подібні до сполук Силіцію, що є виявленням діагональної спорідненості елементів у періодичній системі.

Електронна конфігурація валентних підрівнів атома Алюмінію в основному стані $3s^2 3p^1 3d^0$. Тому в збудженому стані атом Алюмінію має три неспарені електрони. Внаслідок цього на практиці доводиться стикатися лише зі сполуками, в яких Алюміній виявляє ступінь окиснення +3.

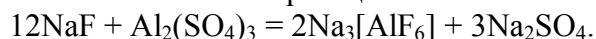
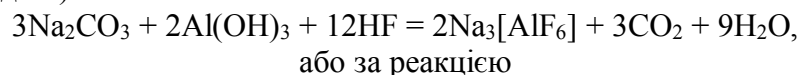
Подібно до Бору, який не утворює сполук зі ступенем окиснення +1 за звичайних умов, алюміній також не дає стійких сполук з таким ступенем окиснення. І лише за температури понад 1000 °С у газоподібному стані можуть існувати молекули AlI , Al_2O , AlO . У разі зниження температури такі сполуки легко диспропорціують з утворенням вільного алюмінію і сполук Al (III), що використовують у технології добування надчистого алюмінію.

Алюміній належить до поширених у природі елементів, за цим показником він посідає четверте місце серед решти елементів (6,6 %), а за масою (8,8 %) – третє. Алюміній є найпоширенішим серед металів. Він входить до складу понад 250 мінералів, переважно алюмосилікатів, з яких здебільшого складається земна кора. Продуктами їхнього руйнування є різні глини, які вміщують каолін $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Трапляється у природі також чистий оксид Al_2O_3 у вигляді мінералу

корунду. Кристали корунду, забарвлені домішками оксиду хрому або оксидів титану і заліза, — це коштовні камені (відповідно рубін і сапфір).

Незважаючи на те що сполуки Алюмінію дуже поширені в природі, мінералів, придатних для рентабельного видобування з них алюмінію, дуже мало. Це передусім нефелін $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ і боксит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Саме тому, що Алюміній міцно зв'язаний у природних мінералах, його довго не вдавалося добути у вільному стані.

Кріоліт, що застосовувався для добування алюмінію, в природі вже вичерпано, тому його готують штучно сумісним розчиненням еквівалентних кількостей соди і алюміній гідроксиду в плавиковій (фторидній) кислоті:



Розчинений у розплавленому кріоліті глинозем дисоціює:



Температура плавлення необхідної для процесу суміші Al_2O_3 і кріоліту становить 660°C .

Електролізер складається із залізного ящика, внутрішні дно і стінки якого обкладено теплоізоляційним електронепровідним вогнетривом. Поверх вогнетриву розміщена товста обкладка зі спресованого графіту, яка під час електролізу слугує катодом. Анодом є масивний графітовий електрод. Процес проводять за температури близько 960°C , напруги 5 В та сили струму $14\cdot 10^4$ А. У катодному просторі на дні електролізера утворюється рідкий алюміній: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ (спрощена схема), який періодично випускають, а на аноді виділяється кисень. Цей кисень за температурних умов електролізу поступово "спалює" анод до СО і CO_2 , тому для добування 1 т алюмінію потрібно близько 0,7 т графіту. Виплавляння алюмінію є дуже матеріало- та енергомістким процесом – на кожну тонну алюмінію витрачається близько 16 МВт·год електроенергії. Однак незважаючи на це, за світовими обсягами виробництва алюміній серед металів посідає друге місце після заліза.

Технічний алюміній має ступінь чистоти близько 99,7 %. Його очищають методом тришарового електролізу (катод – чистий алюміній, анод – забруднений алюміній з домішками міді, електроліт – розплав

AlF_3 з домішками хлоридів натрію, барію та натрій фториду). За цим методом ступінь чистоти алюмінію доводять до 99,9 %.

Для добування найчистішого алюмінію (99,99999 %) технічний алюміній нагрівають з AlF_3 . При цьому спочатку утворюється фторид одновалентного алюмінію AlF , який є однією з небагатьох сполук $\text{Al}(\text{I})$. Він нестійкий за низьких температур і легко диспропорціює з утворенням алюмінію і алюміній (III) фториду AlF_3 , тому в дуже нагрітій реакційній зоні технічний алюміній вступає в реакцію, а за її межами знову виділяється, але вже очищеним.

Чистий алюміній сріблясто-білий легкий (за температури 20°C втричі легший від заліза), досить твердий метал. На повітрі він добре зберігається і не втрачає блиску. Алюміній має незначний механічний опір, дуже пластичний метал, який легко кується і витягується. З нього можна окатувати тонку фольгу завтовшки менш ніж 10^{-5} м. Таку фольгу широко застосовують. Алюміній характеризується високими електро- та теплопровідністю. За цими характеристиками він поступається тільки сріблу та міді. Алюміній легко утворює найрізноманітніші сплави з безліччю цінних властивостей, які дуже широко застосовуються. Деякі властивості алюмінію наведено нижче.

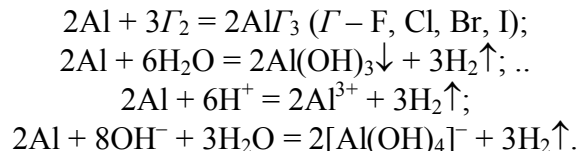
Густина	2,703 г/см ³
Температура плавлення	660 °C
Температура кипіння	2450 °C
Твердість (за шкалою Мооса)	2,6
Електропровідність (Hg =1)	37,7
$E^\circ (\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al})$	-1,67 В

Алюміній є активним металом, але за звичайних умов він досить стійкий відносно більшості хімічних реагентів. Так, він не змінюється на повітрі, не взаємодіє на холоді з дуже розбавленими розчинами і концентрованими нітратною і сульфатною кислотами. Оскільки алюміній має дуже великий від'ємний стандартний електродний потенціал, він мав би взаємодіяти з водою, але за звичайних умов ця реакція не відбувається. Справді, в техніці й побуті вироби з алюмінію застосовують широко, вони досить стійкі й не піддаються корозії. Ця стійкість зумовлена наявністю на його поверхні тонкої, завтовшки менш як 10^{-8} м, але водночас щільної і міцно зв'язаної з металом пасивної оксидної плівки:



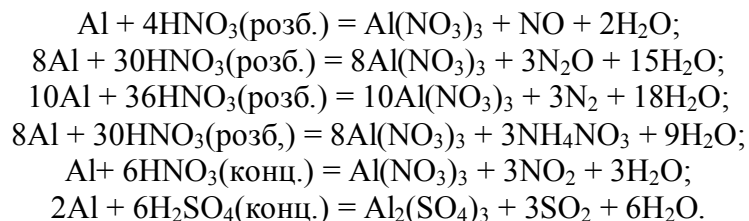
Ця плівка утворюється на поверхні алюмінію миттєво і захищає його від подальшого руйнування. Лише за умов руйнування захисної плівки алюміній виявляє свою справжню активність.

Такий метал уже за звичайних умов енергійно взаємодіє з киснем і галогенами, а з водою, кислотами і сильними лугами – з виділенням водню:



За високої температури алюміній безпосередньо реагує з усіма неметалами за винятком водню. Реакції за участю алюмінію відбуваються дуже бурхливо, зазвичай зі значним тепловиділенням.

Під час нагрівання алюміній легко розчиняється в розбавлених розчинах та в концентрованих нітратній та сульфатній кислотах:



В останній реакції крім SO_2 можуть також утворюватися сірка і сірководень (гідроген сульфід).

Алюміній має дуже високу спорідненість до Оксигену. Взаємодія між алюмінієм і киснем супроводжується виділенням величезної кількості теплоти (556,5 кДж/моль атомів Оксигену). Внаслідок цього алюміній віднімає Оксиген від оксидів неметалів і багатьох металів, відновлюючи їх до вільного стану. Цей процес супроводжується великим тепловиділенням і застосовується для добування деяких металів (Cr, Mn, V, Fe тощо), наприклад:



Цей метод називається алюмінотермією. Внаслідок перебігу цієї реакції розвивається температура близько 2500 °С, за якої залізо та алюміній оксид перебувають у розплавленому стані. Такою реакційною сумішшю, яку називали термітом, довго зварювали трамвайні рейки.

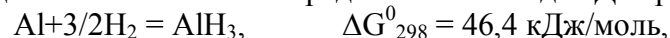
Загалом алюмінотермічний метод можна застосовувати для добування будь-якого металу, теплота утворення оксиду якого менша порівняно з теплотою утворення оксиду алюмінію.

Хімічну поведінку алюмінію ілюструє наведена нижче таблиця:

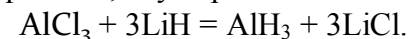
Алюміній	Кімнатна температура	з розбавленими розчинами мінеральних кислот → солі, наприклад $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
		з розчинами лугів → гідроксоалюмінати $\text{Na}[\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
	Нагрівання	на повітрі → $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$
		з водою → Al_2O_3
		з киснем → Al_2O_3
		з галогенами → AlF_3 або Al_2F_6 (F – Cl, Br, I)
		із сіркою → Al_2S_3
		з азотом → AlN
		з вуглецем → Al_4C_3
		горіння в газах $\text{O}_2, \text{SO}_2, \text{NO}_2, \text{NO}, \text{CO}, \text{CO}_2$ → Al_2O_3
		з газоподібним хлороводнем → AlCl_3

Утворення алюмінідів (подібно до боридів) для алюмінію не дуже характерне, набагато характернішим для нього є утворення сплавів, хоча з деякими металами він все ж таки утворює металоподібні сполуки, наприклад: Ni_3Al , NiAl , CoAl , LaAl_3 , BaAl_4 тощо. Деякі з цих сполук відзначаються високими термостійкістю та жароміцністю. Серед сплавів алюмінію, які надзвичайно широко застосовують, оскільки вони мають чудові якості – твердість, як у сталей, але втричі легші від них, чільні місця займають: дюралюміній (94 % Al, 4 % Cu, по 0,5 % Mg, Mn, Fe, Si); магналій (гідроналій) (10-30 % Mg); силумін (12-14% Si).

З воднем алюміній безпосередньо не взаємодіє. Для реакції:

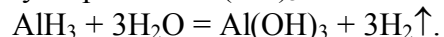


що свідчить про термодинамічну неможливість такого перетворення. Водночас непрямим шляхом алюміній гідрид синтезувати можна. Для його одержання проводять реакцію між алюміній хлоридом та літій гідридом в ефірному розчині, яку спрощено можна записати так:



Алюміній гідрид AlH_3 виділяється у вигляді білої аморфної маси, склад якої відповідає полімеру $(\text{AlH}_3)_x$. У гідриді атоми Алюмінію сполучені містковими водневими зв'язками, аналогічними зв'язкам у бороводнях. Цей полімер складається з октаедричних груп $[\text{AlH}_6]$, сполучених спільними ребрами. У разі нагрівання до температури понад

100 °C він розкладається на елементи; за наявності водяної пари він швидко руйнується з утворенням $\text{Al}(\text{OH})_3$ та H_2 :

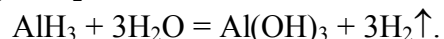


Подібно до боранів AlH_3 за рахунок вакантної p -орбіталі на валентному підрівні реагує з гідридами лужних металів, утворюючи комплексні тетрагідриди $\text{Me}[\text{AlH}_4]$ (Me – Li, Na, K). Стійкість гідридів наведених металів дещо збільшується зліва управо. Однак вони швидко руйнуються водою і є дуже сильними відновниками. Наприклад, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ відновлює CO_2 до метилового спирту CH_3OH :

$3\text{LiAlH}_4 + 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{LiOH}$,
легко реагує з водою:



У разі нагрівання до температури понад 100 °C він розкладається на елементи; за наявності водяної пари він швидко руйнується з утворенням $\text{Al}(\text{OH})_3$ та H_2 :



Подібно до боранів AlH_3 за рахунок вакантної p -орбіталі на валентному підрівні реагує з гідридами лужних металів, утворюючи комплексні тетрагідриди $\text{Me}[\text{AlH}_4]$ (Me – Li, Na, K). Стійкість гідридів наведених металів дещо збільшується зліва управо. Однак вони швидко руйнуються водою і є дуже сильними відновниками. Наприклад, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ відновлює CO_2 до метилового спирту CH_3OH :

$3\text{LiAlH}_4 + 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{LiOH}$,
легко реагує з водою:



Алюмогідриди ефективніші гідрувальні агенти порівняно з $\text{Li}[\text{BH}_4]$, тому широко застосовуються в органічному синтезі.

Хоча, як зазначалося, теплота утворення алюміній оксиду досить велика, процес окиснення алюмінію відбувається вкрай важко і повільно навіть у чистому кисні, оскільки на поверхні металу утворюється щільна газонепроникна захисна плівка, яка перешкоджає проникненню кисню вглиб металу.

Алюміній оксид Al_2O_3 (глинозем) – біла тугоплавка не розчинна у воді речовина. Відомі дві кристалічні форми безводного алюміній оксиду: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

У структурі оксиду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ атоми (іони) Оксигену утворюють щільну гексагональну упаковку, в октаедричних пустотах якої містяться іони Al^{3+} . Цей оксид стійкий за високої температури і метастабільний –

за низької. У природі він трапляється у вигляді мінералу корунду, штучно його можна добути прожарюванням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ або $\text{Al}(\text{OH})_3$ за температури понад 1000 °C. Корунд є тугоплавкою речовиною ($t_{\text{пл}} = 2045$ °C, $t_{\text{кип}} = 3530$ °C) густиною 3,99 г/см³, його твердість (9 за шкалою Мооса) близька до твердості алмазу. При цьому густина, питома теплоємність, температура плавлення та інші параметри синтетичного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дуже відрізняються від параметрів корунду.

Відносна твердість є однією з фізичних властивостей, твердих речовин. Її оцінюють за допомогою умовних шкал твердості, серед яких найпоширенішою є десятибальна мінералогічна шкала твердості – шкала Мооса – названа на честь німецького мінеролога Ф. Мооса (1773-1839), який запропонував її у 1811 р. В її основу покладено низку природних мінералів, розміщених за збільшенням твердості:

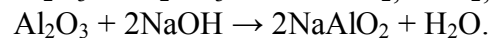
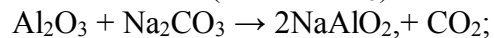
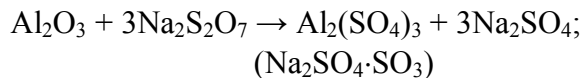
1. Тальк (1)	6. Ортоклаз (830)
2. Гіпс (1,3)	7. Кварц (1 300)
3. Кальцит (9)	8. Топаз (5 100)
4. Флюорит (25)	9. Корунд (33 000)
5. Апатит (41)	10. Алмаз (5 000 000)

Порядковий номер мінералу в цій шкалі відповідає значенню відносної твердості, наприклад твердість алмазу – 10, флюориту – 4 і т. д. г Величини, наведені в дужках, відповідають справжнім співвідношенням твердості окремих мінералів (твердість тальку прийнято за одиницю). Отже, умовна шкала Мооса насправді дуже нерівномірна. Наприклад, алмаз твердіший від тальку не в 10, а в 5 млн разів.

При користуванні шкалою Мооса твердість тіла визначають за його здатністю чинити опір дряпанню. Наприклад, скло дряпає мінерали 1–4 (тальк, гіпс, кальцит, флюорит), тоді як само дряпається мінералами 6–10, тому його твердість оцінюють числом 5. Речовини з твердістю, меншою як 2, дряпаються нігтем, нижчою як 5 – звичайним ножем, нижчою як 7 – терпугом. Для кристалічних речовин внаслідок анізотропії визначення твердості таким способом може дати різні значення залежно від вибраної грані кристала та напрямку подряпини, тому цей спосіб оцінки твердості є досить грубим.

У хімічному відношенні $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дуже пасивний. Він не розчиняється у воді, розчинах кислот і лугів, перевести його у

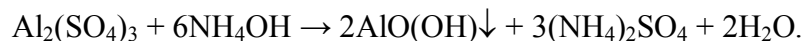
розчинний стан можна лише сплавлянням з піросульфатом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, содою або лугами:



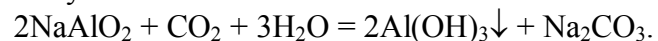
Оксид $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ утворюється внаслідок зневоднення гідроксиду алюмінію за температури 450–600 °С. Він має густину 3,423 г/см³, а за температури понад 950 °С поступово перетворюється на α -форму. Оксид $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ має структуру шпінелі з дефіцитом катіону. Він значно більш реакційноздатний порівняно з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ гігроскопічний, легко вбирає значні кількості води, але в ній при цьому не розчиняється, розчиняється в розчинах кислот та сильних лугів і, таким чином, Al_2O_3 є типово амфотерним оксидом. Оксид Al_2O_3 , який утворюється у вигляді плівки на поверхні металу, має іншу структуру, ніж розглянуті вище, а саме: структуру дефектної ґратки NaCl , в якій розміщення іонів Алюмінію та Оксигену відрізняється від аналогічного у NaCl тим, що не вистачає кожного третього іона Алюмінію. Така плівка має велику щільність, хімічно пасивна і добре захищає поверхню металу від дії різних реагентів.

Алюміній гідроксид, який відповідає оксиду Al_2O_3 , можна добути тільки непрямим шляхом з розчинних солей Al (III). Для нього відомі дві форми: аморфний оксогідрат $\text{AlO}(\text{OH})$ та справжній $\text{Al}(\text{OH})_3$.

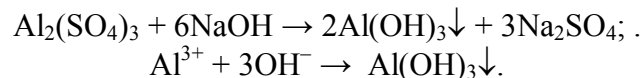
Аморфний алюміній оксогідрат $\text{AlO}(\text{OH})$ має назву бйоміт (у природі існує мінерал такого самого складу, який називають діаспором). Його добувають дією розчину амоніаку на киплячий розчин солі алюмінію:



Справжній $\text{Al}(\text{OH})_3$ добувають пропусканням CO_2 в лужний розчин алюмінату:



Умовно під час складання рівнянь процесів взаємодії розчинів солей алюмінію з лугами алюміній гідроксид записують у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$:



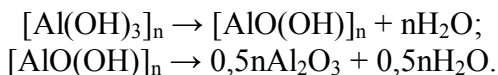
Алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ існує в природі у вигляді мінералу гідраргіліту. Кристалічний $\text{Al}(\text{OH})_3$ на відміну від аморфного

оксогідрату $\text{AlO}(\text{OH})$ важко розчиняється у кислотах. Він не втрачає воду навіть у разі багатогодинного нагрівання при температурі 100 °С і цим також відрізняється від аморфного $\text{AlO}(\text{OH})$. Лише багатодобове нагрівання при температурі 150 °С приводить до його перетворення на кристалічну форму $\text{AlO}(\text{OH})$, яка у природі існує у вигляді мінералу бокситу. Кристалічний $\text{Al}(\text{OH})_3$ (точніше, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$) має шарувату структуру, яка називається гібситом. У каоліні шари гібситу чергуються із шарами силіцій оксиду, і ці шари міцно хімічно зв'язані між собою атомами Оксигену.

Драглистий осад білого кольору, що утворюється внаслідок взаємодії розчинів солей алюмінію та лугів, має змінний склад, вміщує велику кількість хімічно зв'язаної води, тому його формулу точніше слід писати так: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При висиханні цей осад перетворюється на $\text{AlO}(\text{OH})$ або $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Осадження алюміній гідроксиду під час нейтралізації кислого розчину відбувається за $\text{pH} = 4,5$, його добуток розчинності становить близько 10^{-33} .

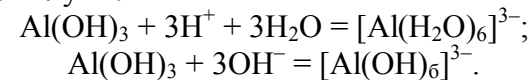
Алюміній гідроксид є полімером, у якому атоми Алюмінію сполучені оловими містками ($-\text{OH}-$) і, крім того, координують молекули води. Координаційне число Алюмінію у цій сполуці дорівнює шести.

Під час зберігання відбувається "старіння" осаду алюміній гідроксиду, що зумовлено процесами оксоляції, тобто поступовою заміною олових містків на оксолів ($-\text{O}-$). Останні набагато менш реакційноздатні. Крім того, разом з оксоляцією відбувається подовження і сполучення ланцюгів між собою, внаслідок чого розміри частинок збільшуються:

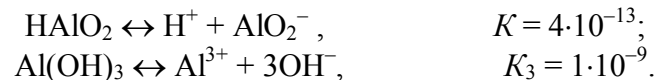


Процес старіння супроводжується зменшенням реакційної здатності гідроксиду, але вона все ж таки залишається істотно вищою порівняно з оксидом Al_2O_3 , який сильно нагрівали упродовж тривалого часу.

Алюміній гідроксид – типова амфотерна сполука, реагує з розчинами кислот і лугів:



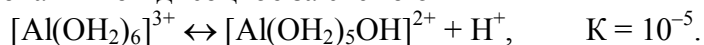
Як, і в будь-якого амфоліту, кислотні й основні властивості $\text{Al}(\text{OH})_3$ виражені слабо:



У разі розчинення $\text{Al}(\text{OH})_3$ у лугах спочатку іони OH^- руйнують олові містки, які "зшивають" мономери $\text{Al}(\text{OH})_3$ у нерозчинну полімерну сполуку, а далі розпочинається процес комплексоутворення:



Під час взаємодії Al , Al_2O_3 або $\text{Al}(\text{OH})_3$ з кислотами утворюються солі, які містять безбарвні іони Al^{3+} . З розчинів вони виділяються у вигляді кристалогідратів, наприклад $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Розчинні солі алюмінію у водних розчинах сильно гідролізують, що приводить до значного зниження рН. У воді іон Al^{3+} безпосередньо оточений шістьма молекулами води, які досить міцно з ним зв'язані. Цей гідратований іон дисоціює за схемою

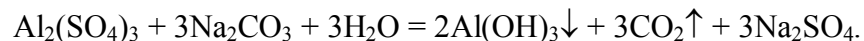


Значення константи рівноваги цього процесу свідчить про те, що гідратований іон Al^{3+} є слабкою кислотою (за силою близькою до оцтової кислоти), тому гідроліз солей алюмінію(III) слід розглядати як процес поступового відщеплення іонів H^+ від координаційних молекул води:



Гідроксокомплекси, які при цьому утворюються, можуть полімеризуватися в різні поліядерні сполуки, наприклад $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$. Ці комплекси залишаються у розчині, тому під час розчинення солей алюмінію осаді не утворюються. Такого самого складу гідроксо-іони входять і до складу кристалічних основних солей. Додавання до розчину акцепторів протонів (OH^- , NH_3 , амінів тощо) приводить до зміщення рівноваги вправо аж до виділення драглистого осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$.

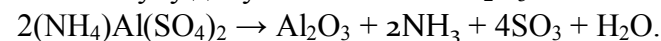
Більшість солей алюмінію, утворених слабкими кислотами повністю гідролізує, що ускладнює реакції обміну між солями алюмінію та солями слабких кислот:



У цій реакції гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ та CO_2 є продуктами повного гідролізу гіпотетичної солі $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, яка повністю гідролізує. Подібним чином взаємодіють солі алюмінію з розчинами сульфідів, сульфітів, силікатів, бури, ацетатів тощо.

Алюміній сульфат дуже широко застосовується у промисловості, зокрема для водоочищення, у виробництві паперу, для "білого" дублення шкіри, протравлення тканин перед фарбуванням тощо.

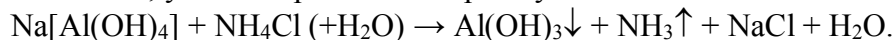
Із сульфатами одновалентних металів (крім літію) алюміній сульфат утворює подвійні солі – галуни, які найчастіше кристалізуються у вигляді правильних октаєдрів. Загальна формула цих сполук $\text{Me}^I\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, наприклад алюмокалієвий галун $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, алюмоамонійний галун $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Аналогічні за складом сполуки, які належать до галунів, утворюють також інші тривалентні метали (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Rh, Ir). Кристали галунів складаються з іонів $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та SO_4^{2-} . Різні галуни ізоморфні між собою. Вони належать до особливого типу комплексних сполук, стійких лише у твердому стані. У розчині вони повністю дисоціюють, тому їх іще називають подвійними, або змішаними солями. Всі галуни не гігроскопічні, добре розчиняються у воді і легко з неї кристалізуються. З алюмінієвих найчастіше використовують алюмокалієвий галун $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Термічним розкладом алюмоамонійного галуни добувають чистий Al_2O_3 :



Іншими солями алюмінію, які також широко застосовуються, є нітрат і ацетат. Нітрат алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ використовують для протравлення тканин перед фарбуванням, а також у виробництві сіток розжарювання. У водному розчині алюміній нітрат дуже сильно гідролізує. Дією розчину нітрату на металічний алюміній одержують основні нітрати (гідроксонітрати). Відомим є основний подвійний нітрат $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який має шарувату будову і легко втрачає воду над P_2O_5 . Ця гідроксіль здатна зв'язувати різні аніони, зокрема Cl^- , NO_3^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ та ін. Алюміній ацетат $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ застосовують при фарбуванні паперу і тканин. Під час висушування просочених алюміній ацетатом тканин у теплому вологому приміщенні (повітряне висушування) алюміній ацетат розкладається, оцтова кислота вивітрюється, а алюміній гідроксид залишається на волокні.

Алюмінати (продукти взаємодії $\text{Al}(\text{OH})_3$ з лугами) добре розчиняються у воді, але оскільки вони утворені дуже слабкою кислотою, сильно гідролізують і тому можуть існувати лише за наявності великого надлишку луку. Склад алюмінатів у розчині може бути різним (наприклад, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{AlO}(\text{OH})_4]^{3-}$), однак мало які з них кристалізуються у вигляді гідроксосолей, наприклад $\text{Sr}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$. Набагато частіше відбувається їх дегідратація. Наприклад, кристалічний калій алюмінат має склад $2\text{KAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а не

$K[Al(OH)_4]$, якому відповідає $KAlO_2 \cdot 2H_2O$. Алюмінати, що є похідними слабких основ, у водних розчинах гідролізують повністю:



Крім метаалюмінітів під час взаємодії $Al(OH)_3$ з лугами утворюються також поліалюмінати. Наприклад, у системі $CaO-Al_2O_3$, яка є основою глиноземистого цементу, утворюється щонайменше п'ять сполук: $2CaO \cdot Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $CaO \cdot 2Al_2O_3$; $CaO \cdot 6Al_2O_3$.

До метаалюмінітів належить напівкоштовний природний мінерал шпінель $Mg(AlO_2)_2$ (тпл=2115 °C). Елементарна гратка шпінелі складається з 8 молекул і має формулу $Mg_8Al_6O_{32}$. Атоми Оксигену в ній утворюють щільну упаковку, в якій є 16 октаедричних (займають атоми Алюмінію) і 8 тетраедричних пустот (займають атоми Магнію). Визначені угруповання $[AlO_6]$ у кристалі виділити неможливо, тоді як $[MgO_4]$ – можна, тому кристалографічну формулу шпінелі слід було б зобразити так: $Al_2[MgO_4]$. Однак таке трактування будови шпінелі не відповідає характеристиці $Mg(OH)_2$, який має переважно основні властивості. В хімії будова кристала не належить до найважливіших властивостей речовини, тому не може бути взятою за основу хімічної систематики. Крім магнієвої шпінелі відомі також інші мінерали групи шпінелей, які мають загальну формулу $Me^{II}Me^{III}O_4$, де Me^{III} – Al, Fe, Cr, Mn, Co, а Me^{II} – Mg, Fe, іноді Zn, Mn, а ще рідше Ni і Co. Прикладами природних шпінелей є мінерали гаусманіт $Mn(MnO_2)_2$ і хроміт $Fe(CrO_2)_2$. Трапляються також так звані обернені шпінелі, наприклад $Mg(FeO_2)_2$, у кристалах яких половина атомів Me^{III} містяться в тетраедричних пустотах, а інша половина та атоми Me^{II} – в октаедричних. Іноді трапляються змішані типи. Мінерали групи шпінелей часто умовно, розглядають як подвійні оксиди.

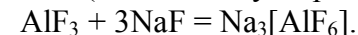
Алюмосилікати значно поширені в земній корі, мають величезне мінералогічне і петрографічне значення, їх класифікують за різними критеріями. Природні й штучні алюмосилікати класифікують за типом кристалічної структури, а не за хімічним складом (співвідношенням Al_2O_3 і SiO_2 в емпіричній формулі цих сполук). Утворення алюмосилікатів у найдавніші часи відбувалося з вбиранням теплоти, тому руйнування їх вивітрюванням є процесом екзотермічним. Так, вивітрювання граніту супроводжується виділенням 502 кДж теплоти на кожен кілограм мінералу. Одним із кінцевих продуктів цього процесу є каолін $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, який є стійким проти дії води, повітря,

карбон(IV) оксиду та нагрівання. Наприклад, воду він починає втрачати лише за температури близько 500 °C.

Каолін складається з дуже маленьких часточок, які мають пластинчасту будову. У природі разом з часточками піску, вапняку та оксидами, металів (переважно Феруму) він утворює глини. Технологічно глини поділяють на "жирні" і "пісні" (не жирні). Перші вміщують порівняно багато каоліну (мало домішок) і мають велику пластичність і високу вогнетривкість. "Пісні" глини містять багато домішок і характеризуються більшою легкоплавкістю. Вогнетривкі глини плавляться за температури понад 1650 °C, внаслідок повного спікання їх утворюється штучний камінь – клінкер. Глини є основою сировиною керамічної промисловості, яка виготовляє грубу і тонку кераміку. До "грубої" належать цегла, різні вогнетриви (наприклад, шамот), кислототриви (клінкер), глиняний посуд, кахель, черепиця тощо. До "тонкої" кераміки належать фарфор, фаянс та вироби з них. Випалені вироби грубої кераміки мають велику твердість, але є пористими, тому в разі потреби їх глазурують. Глазурі – порівняно легкоплавкі подрібнені суміші, які містять каолін, польовий шпат, кварц, борну кислоту та оксиди деяких металів, передусім Плюмбуму та Стануму. Нанесений на поверхню випаленого предмета шар глазурі за температури 1000-1400 °C сплавляється і щільною склоподібною масою покриває пори в керамічних виробах.

Алюмінати та алюмосилікати використовують як каталізatori та іонообмінники. До іонообмінників належать пермутити, які штучно одержують спіканням кварцового піску, соди і каоліну в співвідношенні 1 : 4 : 2. Коли отриманий сплав подрібнюють, то утворюється жовтуватий порошок – натрієва сіль алюмосилікатної кислоти $NaAlSiO_4 \cdot xH_2O$. Пермутит не розчиняється у воді, але зданий обмінювати іони натрію на інші катіони.

З галогенами алюміній взаємодіє дуже енергійно з утворенням галогенідів AlF_3 . Алюміній фторид за властивостями більше подібний до оксиду Al_2O_3 , ніж до інших галогенідів. Так, він не розчинний у воді й має високу температуру плавлення (1040 °C), що пояснюється наявністю в нього полімерної структури з іонно-ковалентним типом зв'язку. Під час нагрівання AlF_3 реагує зі фторидами лужних металів з утворенням фторалюмінітів (подібно до утворення алюмінітів $3Al_2O_3$):



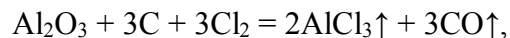
У натрій гексафторалюмінаті $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ Алюміній має координаційне число 6 і перебуває у sp^3d^2 -гібридизованому стані. Він використовує для цього, подібно до сусіднього Силіцію у гексафторосилікатах, свої вільні d-електронні орбіталі. Саме тому, аналогічно $\text{Na}_3[\text{SiF}_6]$, у вільному стані у вигляді кристалогідратів $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ існує і вільна гексафторалюмінієва кислота.

Решта галогенідів алюмінію добре розчинні не тільки у воді, а й у багатьох органічних розчинниках, мають невисоку температуру плавлення та значну леткість. Все це свідчить про інший характер будови цих сполук. На відміну від полімерного AlF_3 , інші кристалічні тригалогеніди мають молекулярну будову. Оскільки міжмолекулярні сили, що утримують такі молекули у вузлах кристалічної ґратки, невеликі, сполуки мають низькі температури плавлення і високу розчинність. У парі вони існують у вигляді димерів з містковими зв'язками.

У цих димерах координаційне число Алюмінію дорівнює 4, причому три з чотирьох ковалентних зв'язків утворені за обмінним механізмом, а один – за донорно-акцепторним (акцептором електронної пари є атом Алюмінію, а донором – атом галогену). У неполярних розчинниках, наприклад бензолі, галогеніди алюмінію також існують у вигляді димерів. Утворення димерів Al_2F_6 зумовлено прагненням атомів Алюмінію до завершення електронного октету.

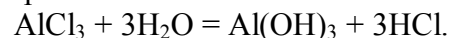
Розміщення атомів Брому відносно атома Алюмінію в просторовій структурі димеру Al_2Br_6 досить наближено є тетраедричним, причому два такі викривлені тетраедри по ребру сполучаються між собою містковими атомами бром.

Крім безпосередньої взаємодії елементів AlCl_3 добувають також за реакцією



пропускаючи хлор крізь розжарену суміш Al_2O_3 з вугіллям.

Галогеніди алюмінію дуже реакційноздатні сполуки. Вони "димлять" на повітрі внаслідок випаровування, вбирання парою вологи з утворенням твердих кристалогідратів та майже повного гідролізу з водяною парою повітря:



У воді галогеніди алюмінію розчиняються з виділенням великої кількості теплоти. Наприклад, компактний AlBr_3 взаємодіє з водою із

сильним вибухом (його ΔH_{298}^0 розчинення становить -556 кДж/моль). Із водних розчинів виділяються кристалогідрати $\text{AlF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, у складі яких тривалентний Алюміній перебуває вже у гідратованому стані $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$. причому іон Al^{3+} характеризується одним з найвищих значень теплоти гідратації (ΔH_{298}^0 становить $-4694,5$ кДж/моль).

Із кристалогідрату одержати безводні сполуки простим нагріванням неможливо, оскільки при цьому відбувається гідроліз:

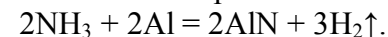


Безводні галогеніди алюмінію утворюють продукти приєднання також з амоніаком та багатьма неорганічними (H_2S , SO_2 , SCl_4 , PCl_3) й органічними (хлорангідриди кислот, прості і складні ефіри) сполуками. Усі вони водою миттєво руйнуються. Безводний AlCl_3 широко застосовують в органічній хімії, зокрема для алкілування бензолу, в реакціях конденсації як переносник галогену, як каталізатор у реакціях дегідрування і розщеплення, у процесі крекінгу нафти.

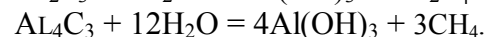
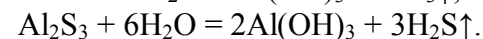
Відомі тетраедричні комплекси типу $\text{Me}^+[\text{AlF}_4]$. За відсутності води їхня стійкість швидко зменшується в ряду $[\text{AlCl}_4]^- - [\text{AlBr}_4]^- - [\text{AlI}_4]^-$ внаслідок збільшення розмірів іона галогену. Вода всі ці комплекси швидко руйнує.

Бінарні сполуки з Нітрогеном, Сульфуром та Карбоном Алюміній утворює тільки "сухим" способом – внаслідок безпосередньої взаємодії цих елементів при нагріванні або заміщення при нагріванні атомів Гідрогену у водневих сполуках.

Так, алюміній нітрид AlN можна добути безпосереднім синтезом із простих речовин за температури близько 800°C або взаємодією амоніаку з алюмінієм за слабого нагрівання:



Суміш порошку алюмінію із сіркою після підпалювання бурхливо реагує з утворенням алюміній сульфід Al_2S_3 , а з вуглецем алюміній взаємодіє лише за температури близько 2000°C з утворенням алюміній карбід Al_4C_3 . Кожна з цих сполук є нестійкою щодо води і повністю гідролізує:



Алюміній за своїми хімічними властивостями дуже подібний до берилію (діагональна спорідненість). Так, їхні оксиди і гідроксиди

амфотерні, вони утворюють однотипні комплекси, іони Be^{2+} і Al^{3+} сильно, гідратуються.

Контрольні питання і задачі

1. До атома якого інертного газу й іона якого галогену подібна за електронною будовою частинка, яка виникла внаслідок видалення з атома алюмінію валентних електронів?
2. Складіть електронні формули сполук, які утворює алюміній з Нітрогеном, з Сульфуром.
3. Глинозем призначений для електролізу, звичайно містить домішку кремнезему (до 0,2 %) й Ферум (II) оксиду (до 0,04%). Які домішки можуть бути в добутому алюмінії?
4. Нижче наведено дані про склад шамотної цегли, якою викладено електропід для виплавляння алюмінію, до роботи печі і після роботи протягом багатьох років. Внаслідок яких хімічних реакцій сталися такі зміни в складі цегли? Напишіть рівняння цих реакцій.

Склад цегли	% вміст компонентів		Склад цегли	% вміст компонентів	
	перед роботою	після роботи		перед роботою	після роботи
SiO_2	62,3		Fe		1,0
Si		5,2	TiO_2	1,3	
Al_2O_3	32,7	71,8	Ti		0,4
Fe_2O_3	2,9		Al		21,1

5. Які хімічні назви ви дасте мінералам: шпінелі MgAl_2O_4 , герциніту FeAl_2O_4 , ганіту ZnAl_2O_4 ?
6. Наведіть реакції, під час яких відбуваються процеси за такими схемами: $\text{Al}(\text{OH})_3 + ? = \text{Al}^{3+} + ?$; $\text{Al}(\text{OH})_3 + ? = \text{AlO}_2^- + ?$

d-ЕЛЕМЕНТИ IV ГРУПИ

До d-елементів IV групи належать Титан Ti, Цирконій Zr, Гафній Hf і штучно одержаний елемент № 104 Резерфордій Rf. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщені 4 електрони: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^2ns^2$. Найнижчий ступінь окиснення +2 відповідає стану, коли атоми віддають зовнішні ns- електрони; за подальшого віддавання $(n-1)$ d-електронів ступені окиснення елементів зростають до +3 і +4. Елементи підгрупи

титану розміщені на початку ряду d-елементів кожного періоду (другі елементи цих рядів), тому енергія $(n-1)d$ -електронів мало відрізняється від енергії ns-електронів. Найстійкішим є ступінь окиснення +4, коли в утворенні хімічних зв'язків одночасно беруть участь ns- і $(n-1)d$ -орбіталі.

Цим елементам властиві закономірності, характерні для інших підгруп d-елементів: в міру збільшення номера періоду в ряду Ti – Zr – Hf зростає стійкість вищого ступеня окиснення +4 (зменшується стійкість ступенів окиснення +3 і +2), підвищуються температури плавлення металів, зменшується їх хімічна активність. Деякі характеристики елементів підгрупи Титану наведено в табл.8 .

Таблиця 8 - Характеристики елементів підгрупи Титану

Показник	Ti	Zr	Hf
Порядковий номер	22	40	72
Відносна атомна маса	47,90	91,22	178,49
Радіус атома, пм	146	160	159
Радіус іона Me^{4+} , пм	68	79	78
Вміст у земній корі, % (мол.)	0,25	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$

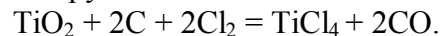
Гафній має більше енергетичних рівнів, ніж цирконій, проте радіус атома Гафнію менший, ніж атома Цирконію, оскільки Hf розміщений після лантаноїдів і зазнає ефекту f-стиснення. Близькість атомних радіусів Zr і Hf зумовлює дуже велику подібність їхніх властивостей. У мінералах ці елементи завжди містяться разом.

Вміст Титану в земній корі більший, ніж Карбону, але цей елемент тривалий час вважали рідкісним у зв'язку із складністю його добування. Головними мінералами титану є ільменіт FeTiO_3 , перовскіт CaTiO_3 та рутил, який є однією з кристалічних модифікацій TiO_2 . Найважливішими мінералами цирконію є бадалейт ZrO_2 і циркон ZrSiO_4 . Гафній самостійних мінералів не утворює, а є постійним супутником Цирконію, його вміст у мінералах становить 0,5–4% відносно цирконію. Резерфордій у земній корі відсутній.

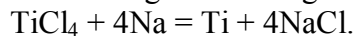
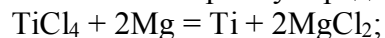
Добування металічних титану, цирконію і гафнію є досить складним з огляду на високу енергію зв'язку цих елементів з Оксигеном, Нітрогеном, Карбоном. Ці метали не можна добути відновленням з оксидів, електролізом розчинів або розплавів їхніх сполук. Зазвичай їх одержують металотермічними методами із хлоридів або фторидних

комплексів. Титанові руди збагачують різними методами, в тому числі гравітаційними та методами магнітної сепарації. Якщо сировиною є ільменіт FeTiO_3 , то його обробляють концентрованою сульфатною кислотою, в результаті чого утворюються FeSO_4 і TiOSO_4 . Гідролізом сульфату оксотитану TiOSO_4 виділяють TiO_2 . Інший спосіб добування TiO_2 з ільменіту полягає в нагріванні FeTiO_3 з коксом і флюсами в електропечах, в результаті чого утворюються чавун і шлаки, багаті на TiO_2 .

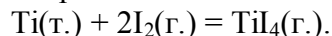
Титан (IV) оксид TiO_2 переводять у TiCl_4 нагріванням суміші TiO_2 з коксом у середовищі хлору:



Після цього металічний титан добувають відновленням тетрахлориду титану магнієм або натрієм у середовищі аргону:



Рештки магнію, що не вступили в реакцію, і MgCl_2 видаляють їх випаровуванням нагріванням у вакуумі за температури 1000°C , а натрій і NaCl – дією води з додаванням незначної кількості HCl . Титан утворюється у вигляді губчастої маси, яку плавлять в електродуговій печі. Метал високого ступеня чистоти добувають термічним розкладом титан йодиду. Цей метод використовують також для очищення інших простих речовин (Zr , Si , V та ін.), що утворюють з йодом леткі йодиди. В основу методу покладено реакцію:



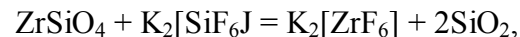
Рівновага цієї реакції зміщена в бік утворення TiI_4 за низьких температур, а за високих температур TiI_4 , навпаки, розкладається на прості речовини. У камері, де підтримується температура близько 300°C , міститься титан, який потрібно очистити, і невелика кількість йоду. За такої температури утворюється леткий TiI_4 , який розкладається на дроті із чистого титану, що нагрівається до 1300°C електричним струмом.

Внаслідок перебігу цього процесу на дроті відкладається чистий титан, а йод знову повертається в камеру і реагує з новими порціями вихідного титану. Високого ступеня чистоти титану добиваються тим, що домішки або не реагують з йодом, або утворюють з ним нелеткі продукти. Це приклад транспортної реакції, де відбувається начебто "перегонка навпаки", коли титан (або інший елемент) переноситься (хімічною реакцією) від менш нагрітих частин апарата до зони сильного нагрівання.

Концентрат циркону, який містить цирконій силікат, переробляють сплавлянням з CaO або CaCO_3 з подальшою обробкою продукту сульфатною кислотою. Послідовність технологічних стадій можна подати такою схемою:



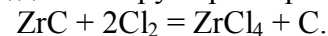
Цирконій одержують також спіканням циркону з фторосилікатом калію:



або нагріванням з коксом в електропечах:

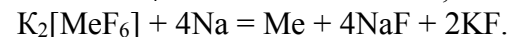
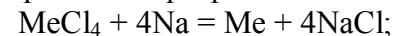


Карбід цирконію під дією хлору перетворюється на хлорид:



Розділити цирконій і гафній складніше, ніж суміш будь-яких інших елементів, що мають близькі хімічні властивості, зокрема складніше, ніж лантаноїди. Для розділення цирконію і гафнію застосовують дробну кристалізацію $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ і $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$, ректифікацію летких сполук, наприклад тетрахлоридів, іонний обмін, селективну екстракцію. Останній метод у промисловості застосовують найширше.

Металічні цирконій і гафній добувають натрійтермічним відновленням їхніх хлоридів або фторокомплексів:



Титан, цирконій і гафній – блискучі сріблясто-білі метали. У чистому стані вони добре піддаються механічній обробці, проте в разі вбирання невеликої кількості кисню та азоту з повітря стають твердими і крихкими (це відбувається також під час нагрівання, тому зварювати метали підгрупи титану можна лише аргонодуговим способом). За питомою міцністю титан перевищує всі інші метали: він має міцність легованої сталі за дуже невеликої густини. Деякі властивості елементів підгрупи титану доведено в табл.9.

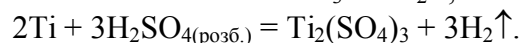
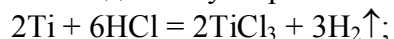
Ці метали є досить тугоплавкими, їх температура плавлення зростає в ряду $\text{Ti} - \text{Zr} - \text{Hf}$, як і в інших d-елементах, на відміну від залежності, характерної для елементів головної підгрупи IV групи. За звичайних умов стійкою є α -модифікація титану, цирконію і гафнію, яка має щільну гексагональну ґратку. В разі підвищення температури збільшується ентропія і відбувається перехід до пухкішої структури – β -модифікації з кубічною об'ємноцентрованою ґраткою.

Таблиця 9- Фізичні властивості титану, цирконію та гафнію

Властивість	Ti	Zr	Hf
Густина, г/см ³	4,51	6,51	13,3
Температура плавлення, °C	1668	1855	2222
Температура кипіння, °C	3330	4340	4600
Твердість (за шкалою Мооса)	4	4,5	—
Електропровідність (Hg = 1)	2,1	2,3	3,1
E ⁰ , В (Me ⁿ⁺ + nē = Me)	-1,76 (Ti ³⁺ /Ti)	-1,43 (Zr ⁴⁺ /Zr)	-1,57 (Hf ⁴⁺ /Hf)

Незважаючи на досить високі від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги між металами та їхніми іонами, титан, цирконій і гафній за звичайних умов стійкі проти дії повітря, води, лугів та багатьох розбавлених розчинів кислот. Це пояснюють тим, що на поверхні металів утворюються тонкі, але хімічно дуже стійкі плівки оксидів металів MeO₂. При переході від титану до цирконію хімічна активність елементів зменшується, гафній за хімічними властивостями аналогічний цирконію. Так, із хлоридною, сульфатною та нітратною кислотами реагує тільки титан.

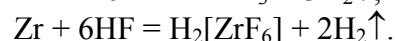
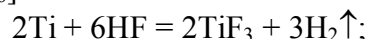
У хлоридній і розбавленому розчині сульфатної кислоти титан розчиняється з виділенням водню та утворенням сполук титану (III):



Аквакомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, що утворюється в цих розчинах, має фіолетове забарвлення. Нітратна кислота окиснює титан з утворенням гідратованого титан (IV) оксиду:

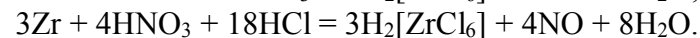
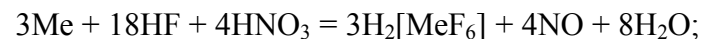


Усі метали підгрупи титану цовільно реагують з фторидною (плавиковою) кислотою з витісненням водню та утворенням відповідно TiF₃, H₂[ZrF₆] і H₂[HfF₆]:



Здатність Zr і Hf реагувати з HF на відміну від HCl та H₂SO₄ (проти дії двох останніх кислот Zr та Hf стійкі) пояснюють тим, що плавикова кислота розчиняє оксидні плівки, перетворюючи відповідні оксиди на розчинні фторокомплекси. Найшвидше Ti, Zr і Hf

розчиняються в кислотах у тому разі, коли створюються умови одночасного їх окиснення та утворення аніонних комплексів Me (IV). Так, вони розчиняються не лише в HF, а й у суміші плавикової та нітратної кислот, концентрованої сульфатній кислоті та царській горілці:



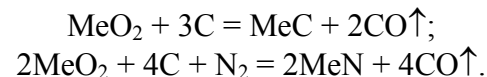
У першій реакції нітратна кислота є окисником, плавикова кислота розчиняє оксидну плівку на металах, а іони F⁻ зв'язують Me⁴⁺ у стійкі розчинні комплекси. Цирконій, гафній і меншою мірою титан стійкі в розчинах лугів. Це пояснюють слабо вираженими кислотними властивостями оксидів MeO₂. Під час нагрівання Ti, Zr і Hf енергійно реагують з галогенами, утворюючи галогеніди складу MeГ₄ (Г – F, Cl, Br, I), з киснем – оксиди MeO₂, з воднем – гідриди, склад яких наближається до MeH₂, з азотом – нітриди MeN, з графітом – карбіди MeC. Хімічну поведінку титану, цирконію та гафнію ілюструють наведені нижче таблиці:

Титан	Кімнатна температура	з концентрованою HF → TiF ₃
		з концентрованою HCl → TiCl ₃
		з концентрованою H ₂ SO ₄ → Ti ₂ (SO ₄) ₃
		із царською горілкою H ₂ [TiCl ₆]
	Нагрівання	з повітрям або киснем → TiO ₂
		з галогенами → TiГ ₄ (Г – F, Cl, Br, I)
		із сіркою, азотом, вуглецем → TiS ₂ , TiN, TiC
		з розплавом NaOH → титанати
Цирконій	Кімнатна температура	з концентрованою HF → H ₂ [ZrF ₆]
		із царською горілкою → H ₂ [ZrCl ₆]
	Нагрівання	з повітрям або киснем → ZrO ₂
		з галогенами ZrГ ₄ (Г – F, Cl, Br, I)
		із сіркою, азотом, вуглецем → ZrS ₂ , ZrN, ZrC
		з розплавом NaOH → цирконати
Гафній	Кімнатна температура	з концентрованою HF → H ₂ [HfF ₆]
		із царською горілкою → H ₂ [HfCl ₆]
	Нагрівання	з киснем → HfO ₂
		з галогенами → HfГ ₄ (Г – F, Cl, Br, I)
		з азотом, вуглецем → ZrN, ZrC
		з розплавом KHF ₂ → K ₂ [HfF ₆]

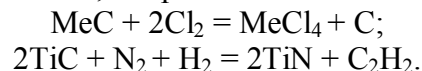
Сполуки з металічним зв'язком. У сполуках елементів підгрупи Титану з Гідроеном, Карбоном, Нітроеном, Бором реалізується

металічний зв'язок. Ці сполуки найчастіше є нестехіометричними, тобто не мають сталого складу. Атомні співвідношення в таких бінарних сполуках можуть змінюватися в певних межах. Навіть утворення оксидів включає проміжну стадію утворення нестехіометричних сполук.

Титан, цирконій і гафній під дією водню спочатку утворюють тверді розчини вкорінення, склад яких наближається до умовної формули Ti_2H (молярна частка водню 33 %). У міру підвищення температури вміст водню в гідриді зростає, виникає нова кристалічна структура з більш впорядкованим розміщенням атомів водню. За максимального вмісту водню склад гідридів відповідає формулі EH_2 з кристалічною структурою флюориту. За звичайних умов вузли кристалічної ґратки, де мають бути розміщені атоми водню, не всі заповнюються цими атомами, і тому склад гідридів змінюється від MeH до MeH_2 . Ці гідриди є порошками сірого або чорного кольору. Карбіди і нітриди можна одержати не тільки взаємодією простих речовин, а й за реакціями:



Карбіди MeC – металоподібні кристали, які добре проводять електричний струм, дуже тверді й тугоплавкі. За звичайних умов вони є хімічно інертними, тоді як за високих температур вступають у реакції із галогенами, киснем, азотом, наприклад:



Нітриди MeN за своїми властивостями подібні до карбідів. Нагріванням $ZrCl_4$ з амоніаком можна добути також нітрид складу Zr_3N_4 . Титан за цих самих умов утворює TiN . Нітриди MeN вступають у реакції лише за високих температур, наприклад:



Нітриди MeN і карбіди MeC – кристалічні речовини, дуже тверді, тугоплавкі (температура плавлення 3000–4000 °C), добре проводять електричний струм і хімічно інертні. Ці властивості визначають їх величезне значення для техніки. Наприклад, сплав, що містить 20 % HfC та 80 % TiC , є одним з найбільш тугоплавких (температура плавлення 4400 °C).

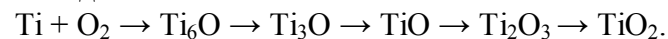
Силіциди і бориди елементів підгрупи Титану мають склад $MeSi_2$, MeB , MeB_2 . Ці сполуки можна добути прямим синтезом.

Борид гафнію HfB_2 було одержано за реакцією $HfCl_4$ з BCl_3 за наявності водню:



Силіциди та бориди, подібно до карбідів і нітридів, дуже тверді, тугоплавкі та хімічно інертні.

Реакції металів підгрупи Титану з киснем також включають стадію утворення твердих розчинів вкорінення з молярною часткою кисню до 30 %. У міру збільшення вмісту кисню частка металічного зв'язку зменшується, а ковалентного зв'язку – зростає. Реакцію титану з киснем можна подати схемою:

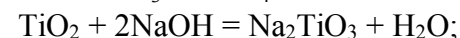


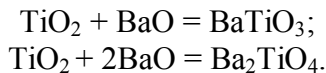
Оксиди Ti_6O і Ti_3O є сполуками з металічним зв'язком, TiO_2 – з переважно ковалентним зв'язком. Сполуки титану (IV), цирконію (IV) і гафнію (IV). Ступінь окиснення +4 для титану, цирконію і гафнію є найстійкішим.

Оксиди MeO_2 – це тугоплавкі сполуки, температури плавлення TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 відповідно становлять 1870, 2850 і 2900 °C. Зазначені оксиди є малоактивними речовинами, що зумовлено їх полімерною будовою.

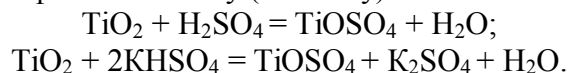
Оксид TiO_2 добувають газофазним окисненням $TiCl_4$ киснем повітря, ZrO_2 – нагріванням гідратованого оксиду, що утворюється під дією лугів на розчин солей цирконію (IV). TiO_2 існує у вигляді трьох кристалічних модифікацій. У найважливішій із них – рутилі – координаційне число Титану дорівнює 6, а Оксигену – 3, що відповідає октаедротрикутній структурі цієї сполуки. У кристалах ZrO_2 і HfO_2 має місце вже куботетраедрична координація атомів, тобто координаційні числа Zr і Hf дорівнюють 8, Оксигену – 4.

Наслідком полімерної будови оксидів MeO_2 , в яких реалізуються численні зв'язки між атомами металів і Оксигену, є їх висока стійкість (ΔG утворення TiO_2 , ZrO_2 і HfO_2 становить відповідно –889, –1025 і –1054 кДж/моль) та мала хімічна активність. Ці оксиди є амфотерними, але з лугами та кислотами (крім HF) за звичайних умов не реагують. Лише під час тривалого нагрівання MeO_2 повільно реагують з кислотами, а в разі сплавляння – також з лугами. У ряду TiO_2 – ZrO_2 – HfO_2 послаблюються кислотні й посилюються основні властивості. TiO_2 – амфотерний оксид. З лугами та основними оксидами він вступає в реакції під час сплавляння й утворює метатитанати та ортотитанати, які містять відповідно аніони TiO_3^{2-} і TiO_4^{4-} :



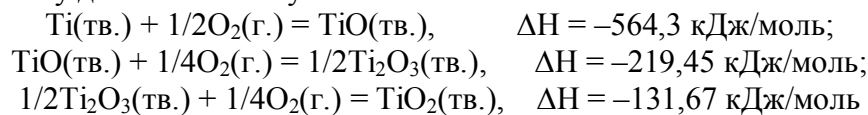


Під час нагрівання TiO_2 з концентрованою сульфатною кислотою, сплавлення з гідросульфатом KHSO_4 або піросульфатом калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ утворюється сульфат оксотитану (титанілу):



Оксиди d-елементів IV групи утворюються з виділенням великої кількості теплоти, причому в ряду $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$ ентальпії утворення дещо зростають і становлять відповідно $-915,4$, $-1094,0$ і $-1133,9$ кДж/моль. Для Цирконію і Гафнію в їхніх оксидах характерні вищі ступені окиснення.

Величини теплових ефектів послідовного приєднання атомів Оксигену до атома Титану:



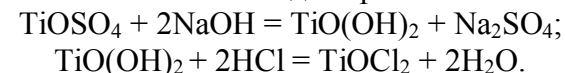
свідчать, що найміцніше з атомом титану зв'язаний один атом Оксигену, а реакціям подальшого приєднання атомів Оксигену відповідають значно менші енергетичні ефекти. Це зумовлює той факт, що і в разі утворення інших сполук атом Титану міцно утримує лише один атом Оксигену.

Так, під час взаємодії титан (IV) оксиду TiO_2 з концентрованою сульфатною кислотою тільки один із двох атомів Оксигену повільно заміщується на сульфат-іон з утворенням сульфату оксотитану. Атом Оксигену, що залишився в сполуці, утримується набагато міцніше і не заміщується на сульфат-іон навіть за умови великого надлишку сульфатної кислоти. Угрупування TiO (іон оксотитану) не тільки є характерним і для інших сполук титану, а й зберігається незмінним також у розчинах. Аналогічні сполуки утворюють цирконій (IV) і гафній (IV).

Титанати лужноземельних металів у воді не розчинні. До метатитанатів належать природні сполуки титану (IV) перовскіт CaTiO_3 та ільменіт FeTiO_3 . Титанати лужних металів під дією води піддаються повному гідролізу, в результаті якого утворюється полімерний гідратований оксид (або гідроксид) титану (IV) $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$.

Солі оксотитану (IV) існують у водних розчинах, реакціями обміну їх з лугами можна одержати гідроксид титану (IV). Цей гідроксид розчиняється під дією сильних кислот, але практично не реагує з розчинами лугів. З огляду на домінування основних

властивостей і з урахуванням того, що під дією кислот утворюються солі оксотитану, з можливих спрощених формул цього гідроксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$, H_2TiO_3 ($x = 1$; $y = 1$), $\text{Ti}(\text{OH})_4$, H_4TiO_4 ($x = 1$, $y = 2$) перевагу слід віддати першій. Тоді процеси утворення цього гідроксиду і розчинення його в кислоті можна подати рівняннями:



Гідратований оксид титану називають титан (IV) гідроксидом, оксотитан гідроксидом, титановою кислотою. Останню назву не можна вважати вдалою, оскільки ця сполука має переважно основні властивості.

Гідратований оксид титану існує в α - і β -формах. α -Форма – це драглистий аморфний осад, який утворюється за реакціями обміну із солей Титану (IV). Він розчиняється в кислотах. З часом (під час нагрівання цей процес відбувається швидше) він "старіє", тобто перетворюється на менш активну β -форму, яка має мікрокристалічну структуру. β -Форма титан гідроксиду розчиняється тільки в плавиковій і в концентрованій сірчаній кислотах.

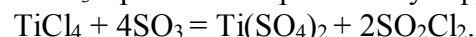
Свіжодобуті осади гідратованого оксиду титану (α -форма) мають відносно велике число OH -груп, тому вони більш реакційноздатні, ніж осади, що постаріли, або осаджені під час нагрівання (β -форма), в яких олові групи ($\text{Ti}-\text{OH}-\text{Ti}$) заміщені на оксолові ($\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$).

Утворенню олових сполук (оляції) та їх перетворенню на оксосполуки (оксоляції) сприяють підвищення температури і концентрації розчину, а також тривале стояння розчину. Зворотне перетворення олових комплексів на мономерні іони відбувається надзвичайно повільно, а перетворення оксолових груп на олові групи майже неможливе. Одночасний перебіг цих процесів приводить до утворення ланцюгів з великим числом атомів Титану. Далі полімерні комплекси збільшуються до розмірів колоїдних часточок, в яких окремі ланцюги сполучені один з одним. Часточка, що утворилася, має певні структуру і заряд. Згодом розпочинаються коагуляція та осадження, які тривають доти, доки більша частина Титану не виділиться у вигляді $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

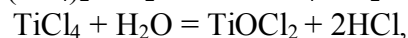
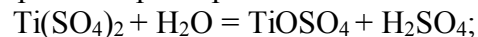
Галогеніди титану (IV) TiF_4 , TiCl_4 , TiBr_4 і TiI_4 тільки умовно можна назвати солями. Так, TiCl_4 – рідина, TiBr_4 і TiI_4 – легкоплавкі тверді речовини. Деякі властивості цих речовин подано нижче:

Властивість	TiF ₄	TiCl ₄	TiBr ₄	TiI ₄
Колір	Безбарвний	Безбарвний	Жовтий	Темно-червоний
Температура плавлення, °C	—	–23	39	150
Температура кипіння, °C	284	136	230	377

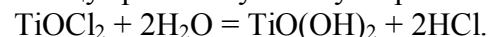
Ці галогеніди можна добути, тільки за відсутності води взаємодією простих речовин, а також за реакціями карбіду титану з галогенами або нагріванням суміші титан (IV) оксиду і вуглецю в середовищі галогену. Титан (IV) сульфат Ti(SO₄)₂ можна добути за реакцією між TiCl₄ і сірчанним ангідридом SO₃ в розчині хлористого сульфуриту SO₂Cl₂:



Сульфат титану Ti(SO₄)₂, як і галогеніди титану (за винятком TiF₄), під дією води необоротно перетворюються на солі оксотитану:



тому з водних розчинів можна виділити тільки солі оксотитану: TiOCl₂·2H₂O, TiOSO₄·2H₂O. Ці солі у водних розчинах також сильно піддаються гідролізу, але в цьому разі гідроліз є оборотним, тому додавання кислоти зміщує рівновагу в бік утворення вихідної солі:

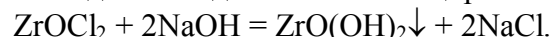


У водних розчинах солей оксотитану виявлено полімерні катіони

Дещо інакше поводить ся фторид титану TiF₄, який під дією води перетворюється на комплексну кислоту H₂[TiOF₄] і далі гідролізу не піддається.

Оксиди і гідроксиди цирконію (IV) та гафнію (IV) подібні до аналогічних сполук титану (IV), але виявляють сильніші основні властивості. Під час сплавляння з лугами або основними оксидами вони утворюють мета та ортоцирконати (мета- та ортогафнати), під дією кислот – оксоцирконати (оксогафнати). Гідроксиди цирконію і гафнію, як і гідроксиди титану, існують в α- і β-формах.

Аморфну α-форму цирконій (IV) гідроксиду ZrO₂·xH₂O (x > 1) можна добути на холоді взаємодією солей оксоцирконію з лугами:



У разі нагрівання за цією реакцією утворюється менш активна β-форма цирконій (IV) гідроксиду. Перетворення більш активних α-форм на менш активні β-форми супроводжується досить значним виділенням

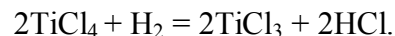
теплоти. Галогеніди цирконію ZrCl₄, ZrBr₄, і ZrI₄ є твердими речовинами, під час нагрівання сублімуються. Температури їх плавлення можна визначити лише за підвищеного тиску. З водних розчинів можна виділити кристалогідрати оксогалогенідів, наприклад ZrOCl₂·8H₂O, HfOCl₂·8H₂O. Насправді ж ці сполуки полімерні, іони Цирконію (IV) сполучені оловими містками.

Титан, Цирконій і Гафній утворюють аніонні комплексні сполуки. У разі переходу від Титану до Цирконію координаційні числа елементів зростають. Так, відомі комплексні сполуки Me^I₂[TiF₆], Me^I₂[ZrF₆], Me^I₃[ZrF₇], Me^I₄[ZrF₈] (Me^I – катіони одновалентних металів). Виділено також комплексні сполуки з іншими галогенід-іонами, але стійкість у ряду лігандів F—Cl—Br—I— зменшується. У розчинах, що містять надлишок сульфат-іонів утворюються оксосульфатоконплекси [TiO(SO₄)₂]²⁻ і [ZrO(SO₄)₂]²⁻. Синтезовано також сульфатоконплекси складу Me^I₂[Ti(SO₄)₃], Me^I₂[Zr(SO₄)₃] та Me^I₄[Zr(SO₄)₄]. Під час додавання гідрогенпероксиду до розчинів, що містять іони (TiO)²⁺ або (ZrO)²⁺, легко утворюються пероксосполуки [TiO₂OH]⁺, [ZrO₂OH]⁺. Пероксокомплекс Титану має інтенсивне жовте забарвлення. Утворення цієї сполуки використовують у хімічному аналізі для визначення Титану.

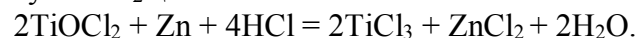
Як уже зазначалося, ступінь окиснення +3 найхарактерніший для титану. Відоме велике число сполук Титану (III), які досить легко утворюються під час відновлення сполук Титану (IV) воднем при нагріванні, цинком у кислому середовищі або відновленням на катоді.

Водні розчини сполук титану (III) забарвлені у фіолетовий колір. Вони мають відновні властивості – легко окиснюються до титану (IV), тому зберігати ці розчини можна лише без доступу повітря, в середовищі інертного газу або CO₂. Фіолетове забарвлення розчинів солей Титану (III), який існує в цих розчинах у вигляді аквакомплексів [Ti(H₂O)₆]³⁺ пояснюють наявністю в атома Титану (III) одного d-електрона (3d¹), можливістю переходу цього електрона з dε- та dγ-орбіталей у разі поглинання квантів. Цим комплекси Ti (III) відрізняються від переважно безбарвних комплексів Ti (IV).

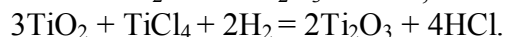
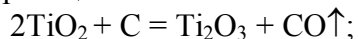
Солі Титану (III) утворюються під час взаємодії металічного титану з хлоридною, розбавленим розчином сульфатної та фторидною кислотами. Сполуки титану (III) можна також досить легко одержати відновленням відповідних сполук титану (IV). Так, хлорид TiCl₄ відновлюється воднем вже за температури 600 °C:



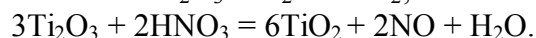
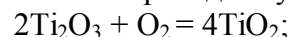
Розчин TiCl_3 можна добути за кімнатної температури відновленням розчину TiOCl_2 цинком:



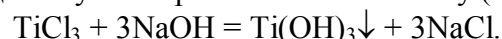
Темно-фіолетовий оксид Ti_2O_3 (температура плавлення близько 1900°C) одержують за реакціями:



Цей оксид не реагує з водою, під час нагрівання на повітрі або кип'ятіння з нітратною кислотою переходить у TiO_2 :

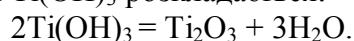


Відповідний гідроксид, що має вигляд темно-коричневого осаду, утворюється під дією лугів на розчини солей титану (III):



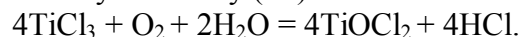
$\text{Ti}(\text{OH})_3$ має тільки основні властивості і є сильнішою основою, ніж $\text{TiO}(\text{OH})_2$, тому з лугами не реагує, але розчиняється в сильних кислотах.

Під час нагрівання $\text{Ti}(\text{OH})_3$ розкладається:

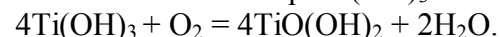


Солі Титану (III) – хлорид, бромід, йодид – виділяються з водних розчинів у вигляді фіолетових кристалогідратів: $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Безводний кристалічний титан (III) сульфат $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ має зелений колір, а його розчин має звичайне для солей титану (III) фіолетове забарвлення. Для титану (III) одержано також аніонні комплекси $\text{Me}_2^1[\text{Ti}\Gamma_5]$, $\text{Me}_3^1[\text{Ti}\Gamma_6]$, де Γ – F^- , Cl^- , Br^- , I^- , а також $\text{Me}^1[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_3^1[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

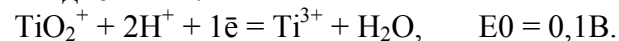
Всі сполуки титану (III) є досить сильними відновниками, розчини його солей на повітрі досить швидко знебарвлюються внаслідок перетворення їх на сполуки титану (IV):



Ще швидше окиснюється на повітрі $\text{Ti}(\text{OH})_3$:



Солі Титану (III) використовують як ефективні й м'які одноелектронні відновники:



Відоме досить обмежене число сполук Цирконію (III) і Гафнію (III). Для них характерні чорний колір, відновні властивості та багато

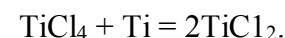
менша стійкість порівняно з аналогічними сполуками титану (III), у водних розчинах вони не існують. Галогеніди $\text{Zr}\Gamma_3$ утворюються під час нагрівання $\text{Zr}\Gamma_4$ з алюмінієм. Усі сполуки цирконію (III) є дуже сильними відновниками.

У разі нагрівання галогеніди Ti (III), Zr (III) і Hf (III) диспропорціують, наприклад:

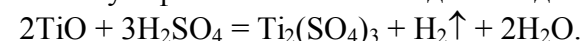


Сполуки Титану (II) є досить нечисленними і можуть бути одержані енергійним відновленням сполук титану (III) або титану (IV). Вони нестійкі, легко окиснюються на повітрі з утворенням сполук вищого ступеня окислення.

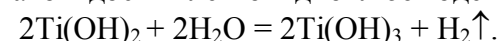
Титан (II) хлорид TiCl_2 можна добути відновленням TiCl_4 металічним титаном:



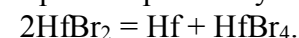
Золотисто-жовтий титан (II) оксид TiO утворюється внаслідок відновлення TiO_2 металічним магнієм або іншими відновниками (Zn , Ti , C) за високих температур. Синтезовано також галогеніди ZrCl_2 , ZrBr_2 , ZrI_2 і HfBr_2 . Всі ці сполуки є надзвичайно сильними відновниками. Так, під час розчинення в сульфатній кислоті оксид TiO відновлює водень:



Гідроксид $\text{Ti}(\text{OH})_2$ можна одержати у вигляді чорного осаду обробкою галогенідів титану (II) лугами. Цей гідроксид є активним відновником, він також досить легко відновлює водень води:



Безбарвний розчин TiCl_2 на повітрі швидко набуває бурого, далі фіолетового забарвлення (внаслідок утворення сполук Ti^{3+}), а згодом знову знебарвлюється (утворюється TiO_2^+). Чорний гафній (II) бромід на повітрі самозаймається, а в разі нагрівання у вакуумі розкладається:



Титан – важливий конструкційний матеріал сучасної техніки: Титан та його сплави мають таку саму міцність, як сплави заліза, але майже вдвічі легші. Крім того, ці сплави хімічно стійкі, не піддаються корозії у вологому повітрі, морській воді, здатні працювати за високих і дуже низьких температур, тому сплави титану використовують у літако-, ракето- і кораблебудуванні. Висока міцність титану та його стійкість проти речовин, які містяться в живих організмах, дає змогу використовувати його для виробництва протезів. Титан – важлива легуюча добавка до сталей. Він зв'язує шкідливі домішки, які містяться

в сталі (водень, кисень, азот та ін.) і переводить їх у шлаки. Для цього до сталі додають феротитан (сплав заліза з титаном), який добувають алюмінотермічним відновленням концентрату ільменіту FeTiO_3 . Завдяки здатності Ti і Zr вбирати гази їх використовують як гетери в техніці високого вакууму: з них виготовляють деталі вакуумних приладів, які працюють за високої температури й одночасно вбирають гази під час роботи приладу. Карбід титану TiC (разом з TiN) використовують для виготовлення твердих сплавів (свердла, різці та ін.). Нітрид титану TiN використовують для шліфування коштовних каменів. Із бориду титану TiB_2 , що має високі міцність і термостійкість, виготовляють деталі турбін і ракет.

Оксид титану (IV) TiO_2 – каталізатор, який використовують у багатьох органічних синтезах. Його також застосовують для виготовлення високоякісних фарб (білил), що мають високі механічну і хімічну стійкість, пігментів для пластмас, емалей, домішок до кераміки, фарфору, ситалів. Титанат барію BaTiO_3 має дуже високу діелектричну проникність, тому його використовують для виготовлення електричних конденсаторів. Солі титану (IV) використовують як протраву під час нанесення барвників на тканини, а також у разі виготовлення шкіри. Солі титану (III) – м'які одноелектронні відновники. У суміші з триетилалюмінієм їх використовують для виготовлення каталізаторів процесу полімеризації етилену.

Цирконій – конструкційний матеріал для ядерних реакторів. Це пов'язано з його високими міцністю, термостійкістю, корозійною стійкістю і малим перетином захоплення нейтронів, внаслідок чого він гальмує, але не вбирає нейтрони. Гафній, що завжди є домішкою до цирконію, навпаки, активно вбирає нейтрони, тому необхідне ретельне розділення цих елементів. Оксид цирконію (IV) ZrO_2 – вогнетривкий матеріал (температура його плавлення 2850°C) має невеликий коефіцієнт розширення, дуже стійкий проти дії різних хімічних реагентів. Карбід цирконію ZrC має високу твердість, його використовують для різання скла і для шліфування.

Гафній, що добре вбирає нейтрони, використовують для виготовлення регульовальних стержнів у захисних пристроях атомних реакторів. Кристали, що складаються з ZrO_2 з домішкою HfO_2 , використовують для виготовлення штучних коштовних каменів фіанітів. Фіаніти мають високий показник заломлення світла, дуже тверді, тугоплавкі, хімічно стійкі.

Контрольні питання і задачі

1. Для титану максимальне і стабільне координаційне число дорівнює 6. Чому для цирконію і гафнію воно може приймати значення 7 і 8?
2. Титан, цирконій і гафній в нітратній кислоті пасивуються, а в хлоридній при нагріванні розчиняється тільки один із них з утворенням трьохзарядного гексааквакомплекса. Назвіть цей елемент і запишіть рівняння реакції.
3. Які властивості металічного титану роблять його важливим конструкційним матеріалом?
4. Чим пояснити подібність в хімічних властивостях цирконію і гафнію?
5. Електродний потенціал системи $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$ дорівнює 0,1 В. Чи можна окислити Ti^{3+} солями Феруму (III) або відновити сполуки титану (IV) сполуками олова (II)?

d-ЕЛЕМЕНТИ V ГРУПИ

До d-елементів V групи належать Ванадій V, Ніобій Nb і Тантал Ta. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по п'ять електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^3ns^2$ (у Ніобію – $4d^45s^1$ внаслідок "провалювання" електрона, що втім не впливає на значення ступеня окиснення). Найнижчий ступінь окиснення +2 виникає, коли атоми віддають зовнішні валентні ns-електрони. Далі в ході послідовного віддавання $(n-1)d$ -електронів ступені окиснення зростають: +3, +4, +5. Найвищий ступінь окиснення +5 відповідає кількості ns- і $(n-1)d$ -електронів. Як і в інших підгрупах d-елементів, зі зростанням номера періоду, тобто в ряду V – Nb – Ta зростає стійкість вищого ступеня окиснення +5. Цей ступінь окиснення є найхарактернішим для всіх цих елементів, у тім числі і для Ванадію, однак у Ванадію нижчі ступені окиснення +2, +3 і +4 реалізуються набагато легше, ніж у Ніобію і Танталу. Деякі характеристики елементів підгрупи ванадію наведено в табл. 10.

Таблиця 10- Характеристики елементів підгрупи ванадію

Показник	V	Nb	Ta
Порядковий номер	23	41	73
Відносна атомна маса	50,942	92,906	180,948
Радіус атома, пм	134	146	146
Радіус іона Me^{3+} , пм	59	66	66
Вміст у земній корі, % (мол)	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

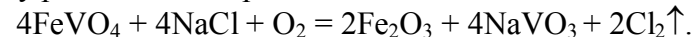
Близькість атомних радіусів Ніобію і Танталу пояснюють тим, що Тантал у періодичній системі розміщений після елементів родини лантаноїдів і Гафнію і тому зазнає наслідків ефекту f-стиснення. Цей ефект практично повністю компенсує очікуване збільшення розмірів атомів, пов'язане зі зростанням числа енергетичних рівнів у атома Танталу порівняно з атомом Ніобію. Близькістю атомних радіусів Ніобію і Танталу пояснюють подібність їхніх хімічних властивостей і спільну наявність в мінералах.

Ванадій у земній корі більш поширений, ніж Купрум, Цинк або Плюмбум, але він є розсіяним елементом. Його сполуки рідко утворюють великі родовища. Ванадій міститься як домішка в залізних рудах, фосфоритах та апатитах. Найважливішими мінералами Ванадію є патроніт $\text{VS}_{2-2,5}$, ванадиніт $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ (ця сполука ізоморфна апатиту), сульваніт Cu_3VS_3 , алаїт $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ніобій і Тантал майже завжди в мінералах містяться разом. Найчастіше ці мінерали є ізоморфними сумішами $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ і $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$. У цих сполуках Fe^{2+} може бути частково заміщений на Mn^{2+} . Якщо в цьому мінералі переважає Ніобій, його називають колумбітом, а якщо Тантал – танталітом. Відоме велике число інших мінералів, які містять Ванадій, Ніобій і Тантал. Самостійних родовищ, які б мали промислове значення, вони не утворюють. Серед таких поліметалічних мінералів, що містять Nb та Ta, слід назвати пірохлор $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_3(\text{OH}, \text{F})$ і лопарит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$. У дуже малих кількостях Ванадій міститься в живих організмах. Він є мікроелементом, необхідним для їх життєдіяльності.

Ванадій є комонентом металоферментів рослин, які здійснюють окисно-відновні реакції. Він входить до складу фермента ванадій-нітрогенази – одного із найважливіших азотфіксуючих мікроорганізмів ґрунту – азобактера, який відновлює молекулярний азот в аміак. Внесення ванадію у відповідних дозах в ґрунт покращує засвоєння рослинами азоту, інтенсифікує фотосинтез і підвищує вміст хлорофілу у листі, сприяє кращому накопиченню біомаси. Переважно вміст ванадію у ґрунті 50...250 мкг/кг.

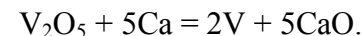
Процеси добування металічних ванадію, ніобію і танталу є досить складними з огляду на необхідність відокремлення їх від багатьох домішок, труднощі розділення ніобію і танталу та відновлення цих металів з їхніх сполук. Більшу частину ванадію отримують під час переробки залізних руд, що містять ванадій. Руду збагачують

гравітаційним або магнітним методом, потім за допомогою доменного процесу добувають чавун, до складу якого переходить більша частина ванадію. Під час добування сталі з ванадистого чавуну утворюються шлаки, які містять ванадій у вигляді ванадату FeVO_4 . До шлаків додають NaCl і прожарюють на повітрі, внаслідок чого ванадій переходить у розчинний натрій ванадат:

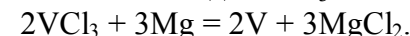


Натрій ванадат вилучають водою, а далі додаванням розбавленого розчину сульфатної кислоти добувають V_2O_5 . Способи переробки ванадієвих руд залежать від їхнього складу, тобто наявності домішок та необхідності розділення металів, що містяться в руді. Однак незалежно від способу переробки кінцевим продуктом цього процесу найчастіше є ванадій (V) оксид V_2O_5 .

Для добування металічного ванадію з V_2O_5 його відновлюють алюмінієм або кальцієм:



Використовують також взаємодію VCl_3 з металічним магнієм:



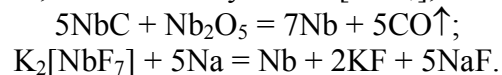
Найчистіший ванадій одержують термічним розкладом VI_2 за методом Н. ван Аркеля і Я.Х. де Бура. Оскільки металічний ванадій добути важко, то широко використовують ферованадій, для одержання якого застосовують дешевший відновник феросиліцій (сплав силіцію із залізом):



Процес проводять з додаванням CaO , який зв'язує SiO_2 , що утворюється, в силікат. Шар рідкого ферованадію відокремлюють від шлаку (CaSiO_3 та інші домішки). Ніобій-танталові мінерали спочатку збагачують магнітним, флотаційним, гравітаційним або хімічним методами, внаслідок чого сполуки цих елементів очищують від більшості домішок. Концентрати згаданих мінералів піддають хімічній переробці, відокремлюючи сполуки Феруму, Плюмбуму, Мангану, Вольфраму та ін. Нарешті розділяють сполуки Ніобію і Танталу, використовуючи дробну кристалізацію фторидних комплексів, ректифікацію галогенідів, селективну екстракцію органічними розчинниками.

Для добування металічного ніобію суміш NbC з Nb_2O_5 нагрівають до температури 1700 °С за зниженого тиску. Використовують також

металотермічне відновлення $K_2[NbF_7]$ (відновники натрій чи калій) або електроліз розплавів, що містять суміш $K_2[NbF_7]$, Nb_2O_5 , KCl і $NaCl$:



З порошку ніобію, що утворюється внаслідок перебігу цих процесів, добувають компактний метал. Для цього порошок пресують і переплавляють у вакуумно-дугових печах. Аналогічно добувають і металічний тантал.

Ванадій, ніобій, тантал – сріблясто-білі метали, однак під час утворення на їх поверхні шару оксидів вони набувають темного забарвлення. Ці метали мають високі механічні властивості, однак за наявності домішок неметалів (кисень, азот, вуглець, бор, водень та ін.) утворюють з ними сполуки змінного складу, внаслідок чого стають крихкими. Метали підгрупи ванадію є тугоплавкими, причому в ряду $V - Nb - Ta$ температури плавлення елементів зростають. Визначення стандартних електродних потенціалів E^0 , які відповідають стану рівноваги між цими металами та їхніми катіонами і характеризують активність металів, ускладнюється у зв'язку з утворенням на їх поверхні міцних інертних оксидних плівок. Крім того, у ніобію і танталу відсутні стійкі катіонні форми у розчинах. Деякі властивості металічних ванадію, ніобію і танталу наведено в табл. 11.

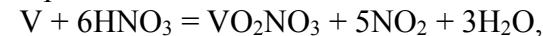
Таблиця 11- Фізичні властивості елементів підгрупи ванадію

Властивість	V	Nb	Ta
Густина, г/см ³	6,11	8,57	16,6
Температура плавлення, °C,	1920	2500	3014
Температура кипіння, °C	3450	4930	5425
Твердість (за шкалою Мооса)	6	6	8
Електропровідність (Hg = 1)	4,5	7,2	7,6

Ці метали за високих температур є досить активними, про що свідчить аналіз способів добування металічних ванадію, ніобію і танталу. Із сполук їх не можна відновити вуглецем, воднем або металами середньої активності (наприклад, цинком). За хімічною активністю вони поступаються лужним, лужноземельним металам або алюмінію, які витісняють V, Nb і Ta з їхніх сполук. Втім за кімнатної температури жоден із цих металів не витісняє водню із розчинів кислот, наприклад вони не реагують із хлоридною кислотою. Навіть з

плавиковою кислотою, яка розчиняє оксидні плівки на цих металах з утворенням фторидних комплексів, ці метали реагують повільно (швидше за інші метали реагує ванадій).

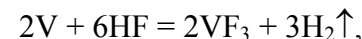
У ряду $V - Nb - Ta$ хімічна активність елементів, як і в інших підгрупах d-елементів, зменшується. Ванадій розчиняється: в концентрованій нітратній кислоті:



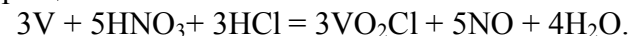
в концентрованій сульфатній кислоті:



у плавиковій кислоті:



у царській горілці:

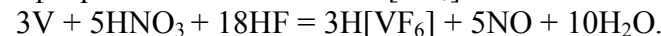


Ніобій і тантал розчиняються лише під дією суміші фторидної та нітратної кислот, наприклад:

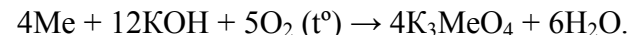


Гептафторотанталова
кислота

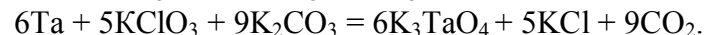
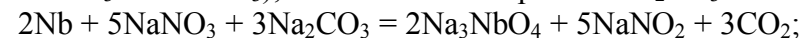
Внаслідок взаємодії ванадію зі згаданою вище сумішшю утворюється гексафторованадієва кислота $H[VF_6]$:



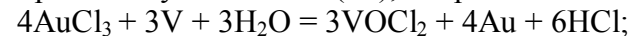
Нітратна кислота в цих реакціях, зазвичай виступає в ролі окисника, а іони F^- зв'язують Ванадій, Ніобій і Тантал у стійкі розчинні комплекси. Ванадій, ніобій і тантал стійкі в розчинах лугів, але за наявності окисників реагують з ними, оскільки лужне середовище сприяє утворенню аніонних форм сполук, які характерні для високих ступенів окиснення цих елементів:



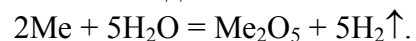
У цій реакції замість O_2 можна використовувати інші окисники (розплав KNO_3 або $KClO_3$), а замість KOH – розплав K_2CO_3 або Na_2CO_3 :



Металічний ванадій витісняє платину, іридій, родій та золото з розчинів їхніх солей, відновлює іони Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} відповідно до Hg^+ , Cu^+ , Fe^{2+} й утворює сполуки ванадію (IV), наприклад:



Ванадій, ніобій і тантал стійкі проти дії повітря, води, в тім числі морської, але за високих температур порошки цих металів реагують з водяною парою з витісненням водню:

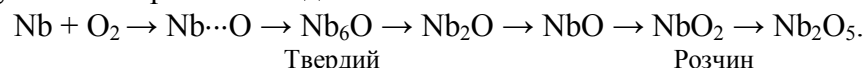


У разі нагрівання металічні V, Nb і Ta взаємодіють з багатьма неметалами. Так, ванадій під дією галогенів утворює сполуки, в яких ступінь його окиснення зростає в міру посилення окиснювальних властивостей галогенів (VI_3 , VBr_3 , VCl_4 , VF_5), ніобій і тантал, за винятком реакцій з йодом, утворюють пентагалогеніди $\text{Me}\Gamma_5$.

Під дією надлишку кисню, утворюються оксиди Me_2O_5 , під дією сірки ванадій утворює сполуки змінного складу, ніобій і тантал – дисульфід NbS_2 і TaS_2 . З бором, вуглецем, азотом, воднем ці елементи утворюють нестехіометричні сполуки з металічним зв'язком, склад яких наближено передають формули MeB , MeB_2 , MeC , Me_2C , MeN , V_3N , Nb_2N , Ta_2N , Me_2H , MeH . Хімічну поведінку ванадію ілюструє наведена нижче таблиця:

Ванадій	Кімнатна температура	з концентрованою $\text{HF} \rightarrow \text{VF}_5$
		з концентрованими HNO_3 , HClO_3 , HClO_4
		$\rightarrow$ сполуки з іоном VO_2^+
		із царською горілкою $\rightarrow \text{VO}_2\text{Cl}$
	Нагрівання	із хлороводнем $\rightarrow \text{VCl}_2$
		з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{VOSO}_4$
		з киснем $\rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$
		з галогенами VF_5 , VCl_4 , VBr_3 , VI_3
		із сіркою, азотом, вуглецем, силіцієм, бором $\rightarrow \text{V}_2\text{S}_3$, VN , V_2N_3 , VC , V_2Si , VS_2 , VB_2
		з розплавами лугів, карбонатів, нітратів лужних металів $\rightarrow$ ванадати лужних металів

Порошки ванадію, ніобію і танталу здатні вбирати значні кількості водню, кисню, азоту й утворювати спочатку тверді розчини вкорінення. З підвищенням температури вміст неметалів зростає, впорядкованість сполук підвищується, їм за цих умов уже можна приписати певні формули. Так, окиснення ніобію (аналогічно ванадію і танталу) відбувається через такі стадії:



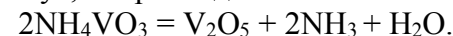
Твердий

Розчин

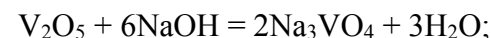
За своїми властивостями Nb_6O , Nb_2O і NbO є типовими металічними сполуками, які мають металічний блиск, високу електронну провідність і змінний склад. Наприклад співвідношення Nb :

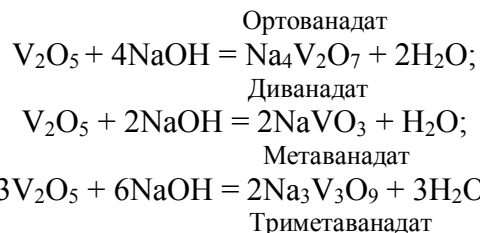
O в NbO змінюється від 1 : 0,94 до 1: 1,04 ($\text{NbO}_{0,94-1,04}$). Оксид ніобію (IV) теж має змінний склад $\text{NbO}_{1,9-2,09}$, але вже є напівпровідником. Нарешті Nb_2O_5 має сталий склад і є непровідником. Отже, в міру збільшення вмісту Оксигену у цих сполуках зменшується частка металічного зв'язку і зростає частка ковалентного. Аналогічно відбуваються реакції з багатьма іншими неметалами. Так, під дією водню на ванадій, ніобій, тантал утворюються тверді розчини вкорінення, що мають, як і метали, структуру об'ємноцентрованого куба. З подальшим зростанням вмісту водню розміщення атомів водню стає більш впорядкованим, виникає нова кристалічна структура типу сфалериту ZnS . Максимальному вмісту водню відповідає формула MeH . За звичайних умов вузли кристалічної ґратки, що відповідають атомам водню, зайняті неповністю, тому склад гідридів змінюється від Me_2H до MeH . Гідриди – це порошки чорного кольору, за кімнатної температури вони стійкі проти дії води та повітря, NbH і TaH не реагують навіть із царською горілкою. Борида, карбіда та нітрида цих металів також хімічно неактивні, корозійно стійкі, мають високу твердість. Металічний зв'язок реалізується також у сполуках Ванадію, Ніобію і Танталу з іншими металами. З металами, що близько розміщені до них у періодичній системі, вони утворюють тверді розчини. У міру зростання відмінності в електронній будові атомів металів зменшується їх здатність до утворення твердих розчинів, але зростає здатність до утворення інтерметалічних сполук: Co_3V , Fe_3V , Ni_3V , Al_3V та ін. Металічні сполуки Ванадію та його аналогів мають цінні фізико-хімічні та механічні властивості.

Ступінь окиснення +5 для елементів підгрупи Ванадію є найхарактернішим. Сполуки з нижчими ступенями окиснення найчастіше добувають відновленням сполук елементів (V). Оксиди Me_2O_5 отримують прожарюванням металів, у середовищі кисню, а також під дією кисню на деякі сполуки, наприклад MeC , MeN та ін. Найзручнішим способом добування Me_2O_3 є термічний розклад оксигеновмісних сполук, наприклад:



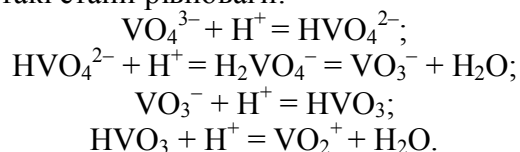
З цих оксидів тільки V_2O_5 дещо розчинний у воді (0,7 г/л за температури 25 °C). При цьому розчин забарвлюється у світло-жовтий колір, розчин має кислу реакцію. Оксид ванадію (V) V_2O_5 легко реагує з лугами з утворенням ванадат-іонів, склад яких залежить від співвідношення реагентів:





Метаванадати існують у вигляді полімерів, їхні формули часто записують спрощено, не зазначаючи, ступеня полімеризації. Склад ванадатів, що утворюються під час взаємодії V_2O_5 з лугами, аналогічні складу феофатів, тобто виявляється певна подібність властивостей Ванадію і Фосфору, які розміщені в різних підгрупах V групи. Водночас V_2O_5 , на відміну від P_2O_5 , реагує з концентрованими сильними кислотами, внаслідок чого утворюються солі діоксованадію VO_2^+ . Нітрат діоксованадію VO_2NO_3 , як зазначалось вище, утворюється також внаслідок реакції металічного ванадію з концентрованою нітратною кислотою. Отже, V_2O_5 є амфотерним оксидом з переважанням кислотних властивостей.

У водних розчинах склад ванадат-іонів залежить від їх концентрації і значення pH. У сильнолужних розчинах, існують безбарвні ортованадат-іони VO_4^{3-} . У міру зменшення pH у розбавлених розчинах негативний заряд ванадат-іонів поступово зменшується: спочатку утворюється метаванадатна (метаванадієва) кислота (pH $\approx$ 4), а в сильноокислих розчинах – катіон VO_2^+ (pH < 3,8). При цьому встановлюються такі стани рівноваги:



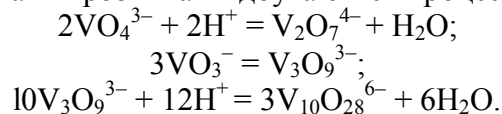
Ці перетворення для розбавлених розчинів можна подати такою загальною схемою:



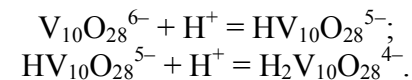
Отже, метаванадієва кислота, як і V_2O_5 , має амфотерні властивості з переважанням кислотних властивостей:



У концентрованих розчинах відбуваються процеси полімеризації:



У міру подальшого зниження pH декаванадат-іони приєднують іони H^+ :

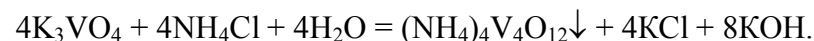


Полімерні ванадат-іони мають жовто-оранжеве забарвлення. У разі зниження pH приблизно до 6 з концентрованих розчинів може випасти осад гідратованого ванадій (V) оксиду $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

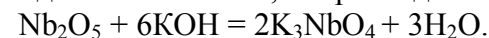
Солі, що кристалізуються з розчинів, також залежно від умов мають різний ступінь полімеризації оксованадат-іонів, наприклад: $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_4\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Так, диванадати одержують кристалізацією з підкислених водних розчинів ортованадатів:



Амоній тетраметаванадат у воді мало розчинний, його добувають за реакцією:



Оксиди Ніобію (V) і Танталу (V) найчастіше добувають прожарюванням їхніх гідратованих форм, які називають відповідно ніобатною (ніобієвою) і танталатною (танталовою) кислотами. Ці оксиди з водою і кислотами практично не реагують, а з лугами взаємодіють лише під час сплавлення, наприклад:



У цій реакції луг можна замінити на оксид або карбонат лужного металу. Отже, аналогічно сполукам ванадію (V) під дією надлишку лугу на оксиди Nb_2O_5 і Ta_2O_5 утворюються відповідно ортоніобати та ортотанталати. Одержано також метаніобати і метатанталати – $\text{Me}^{\text{I}}\text{NbO}_3$ і $\text{Me}^{\text{I}}\text{TaO}_3$, диніобати і дитанталати – $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ і $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (їх також називають піросолями) та гексаніобати і гексатанталати – $\text{Me}^{\text{I}}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ і $\text{Me}^{\text{I}}_6\text{Ta}_6\text{O}_{19}$. У водних розчинах найхарактерніші гексаніобат- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ і гексатанталат-аніони $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Рентгеноструктурним дослідженням солі $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ доведено, що в аніоні $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ шість атомів. Та утворюють великий октаедр, в якому кожний атом Танталу також оточений шістьма атомами Оксигену і міститься в центрі октаедра з атомів Оксигену. Іон $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ існує також і в лужних розчинах, він не піддається деполімеризації. Результати досліджень цього аніона методом інфрачервоної спектроскопії, а також невелика його здатність до приєднання протонів дають змогу припустити, що периферійні атоми Оксигену сполучені з атомами Танталу кратними зв'язками.

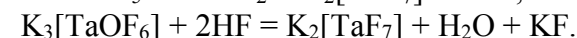
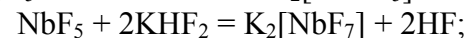
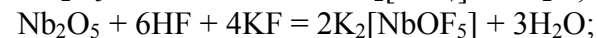
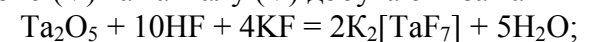
Під дією сильних кислот на розчини ніобатів чи танталатів утворюються білі драглисті осади гідратованих форм Nb_2O_5 і Ta_2O_5 . Вони мають полімерну структуру $((\text{Nb}_2\text{O}_5)_x(\text{H}_2\text{O})_y)$ або $((\text{Ta}_2\text{O}_5)_x(\text{H}_2\text{O})_y)$, їх називають відповідно ніобатною (ніобієвою) і танталатною (танталовою) кислотами. Константи дисоціації цих кислот за першим ступенем оцінюють відповідно величинами 10^{-8} і 10^{-10} . Осади ніобієвої та танталової кислот розчиняються в лугах або плавиковій кислоті. У ряду ванадієва – ніобієва – танталова кислоти збільшується ступінь полімеризації, зменшується розчинність і послаблюються кислотні властивості.

Синтезовано багато пероксосполук Ванадію (V), Ніобію (V) і Танталу (V). Під дією на розчини ванадатів гідроген пероксиду відбувається часткове або повне заміщення атомів Оксигену в аніоні на пероксогрупи. Зокрема одержано, сполуки $\text{KN}_2[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_3^1[\text{V}(\text{O}_2)_4]$. У лужному середовищі синтезовано сполуки ніобію і танталу $\text{Me}_3^1[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Me}_3^1[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Під дією на ці сполуки розбавленого розчину сульфатної кислоти утворюються пероксокислоти $\text{H}[\text{NbO}_2(\text{O}_2)]$ і $\text{H}[\text{TaO}_2(\text{O}_2)]$.

Ванадій, Ніобій і Тантал з галогенами утворюють низку сполук зі ступенями окиснення +5. Так, для ванадію існує тільки фторид VF_5 , а для ніобію і танталу – всі галогеніди NbF_5 та TaF_5 , що зумовлено зростанням стійкості ступеня окиснення +5 у ряду цих елементів. Пентафториди ванадію, ніобію і танталу MeF_5 можна добути взаємодією простих речовин або дією фтору на їхні оксиди або пентагалогеніди. VF_5 – біла кристалічна легкоплавка речовина ($t_{\text{пл}} = 19,5^\circ\text{C}$), у рідкому стані має високу в'язкість, що пов'язано з утворенням між молекулами VF_5 асоціатів через місточкові атоми Флуору. NbF_5 і TaF_5 – також білі кристалічні речовини (відповідно $t_{\text{пл}} = 80$ і 95°C), у твердому стані тетрамерні, окремі угруповання NbF_5 або TaF_5 сполучені через місточкові атоми Флуору, координаційне число центральних атомів дорівнює 6. Фториди у водних розчинах частково піддаються гідролізу, внаслідок чого в розчинах з невеликою концентрацією HF утворюються іони $[\text{MeO}_x\text{F}_y]^{5-2x-y}$, в разі додавання фторидів лужних металів і плавикової кислоти утворюються фторидні та оксофторидні комплексні сполуки.

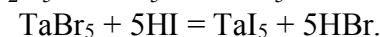
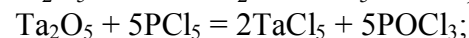
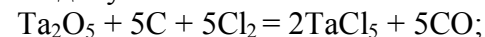
Так, дією концентрованої HF на Nb_2O_5 і додаванням CsF можна добути кристали $\text{Cs}[\text{NbF}_6]$. Спектри ЯМР (на ядрах ^{19}F) показують, що в розчинах з високою концентрацією іонів F^- також містяться аніони

$[\text{NbF}_6]^-$. Однак під час кристалізації комплексних сполук із розчинів можуть утворитися кристали $\text{Me}_2^1[\text{NbF}_7]$, в яких іон $[\text{NbF}_7]^{2-}$ стабілізується за рахунок енергії кристалічної ґратки. Із слабкокислих розчинів кристалізуються оксофторидні комплекси, наприклад $\text{K}_2[\text{NbOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, а за високих концентрацій F^- – комплекси з аніоном $[\text{NbOF}_6]^{3-}$. Фторидні комплекси танталу (V) відрізняються від аналогічних сполук ніобію (V) тим, що координаційне число Ta (V) у концентрованих фторидних розчинах може досягти 8. Відомі солі, які містять аніони $[\text{TaOF}_5]^{2-}$, $[\text{TaOF}_6]^{3-}$, $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$ і $[\text{TaF}_8]^{3-}$. Фторидні комплекси ніобію (V) та танталу (V) добувають за такими реакціями:



Комплекси $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ і $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, які одержують спільною дією плавикової кислоти та її солей на відповідні оксиди, мають велике значення для розділення й одержання ніобію і танталу, оскільки істотно різняться розчинністю у воді. Фторидні комплекси в розчинах піддаються оборотному гідролізу.

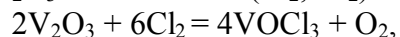
Інші вищі галогеніди ніобію і танталу крім взаємодії простих речовин можна також добути такими способами:



Пентайодид танталу TaI_5 на відміну від інших пентагалогенідів не можна добути взаємодією простих речовин; для перетворення TaBr_5 на TaI_5 за наведеним вище рівнянням необхідна багаторазова обробка сполуки надлишком HI .

Галогеніди Ванадію, Ніобію і Танталу – це легкоплавкі сполуки, розчиняються в різних органічних розчинниках, у воді швидко гідролізують з утворенням відповідних оксокислот, а в концентрований хлоридній кислоті утворюють хлоридні комплекси. Синтезовано хлоридні комплекси $\text{Me}^1[\text{NbCl}_6]$ та $\text{Me}^1[\text{TaCl}_6]$. Усі галогеніди MeF_5 є кислотами Льюїса, досить легко взаємодіють з донорними молекулами (наприклад, POCl_3 , етерами). Хлориди ніобію і танталу NbCl_5 і TaCl_5 – ефективні каталізатори багатьох органічних реакцій (реакції Фріделя-Крафтса, полімеризації ацетиленових вуглеводнів). Відомі також оксогалогеніди VOF_3 , VOCl_3 , VOBr_3 , NbOCl_3 , TaOCl_3 , TaOBr_3 , NbOI_3 ,

NbO₂I. Це – леткі тверді речовини, але їх температури кипіння вищі, ніж пентагалогенідів, тому їх домішки, які завжди утворюються під час синтезу пентагалогенідів, можна досить легко відокремити за допомогою фракційної сублімації. Оксогалогеніди ванадію (V) можна добути за реакціями V₂O₃ з галогенами (Cl₂, Br₂):



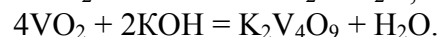
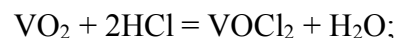
а оксофторид ванадію (V) – також за реакціями обміну VOCl₃ з HF, окисненням VF₃ киснем та ін.

Оксогалогеніди MeOГ₃ гідролізують з утворенням гідратованих оксидів ніобію (V) і танталу (V). Реакціями MeOГ₃ з галогенідами лужних металів можна добути кристалічні комплекси, наприклад Me^I[NbOCl₄], Me^I₂[NbOCl₅].

Ступінь окиснення +4 є достатньо стійким для Ванадію: Ванадій (V) легко відновлюється, а Ванадій (III) – легко окиснюється до Ванадію (IV). Темно-голубий оксид VO₂ можна добути дією м'яких відновників на V₂O₅. Прикладом є реакція V₂O₅ із оксалатною (щавлевою) кислотою:



Оксид VO₂ має амфотерні властивості і досить легко реагує з кислотами та лугами:

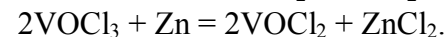
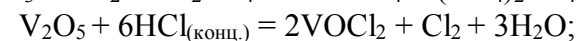
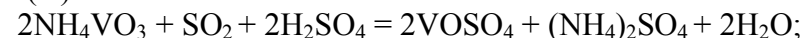


Крім тетраванадатів (IV) у сильнолужних розчинах існують інші оксованадати (IV)-іони. Під час сплавляння VO₂ з основними оксидами утворюються Me^{II}VO₃, Me^{II}₂VO₄, Me^{II}₃VO₅ (де Me^{II} – двовалентний метал). Із лужних водних розчинів зазвичай кристалізуються тетраванадати (IV), наприклад K₂V₄O₉·7H₂O.

Для Ванадію (IV) найхарактернішими є солі оксованадію (IV) (застаріла назва – ванадили), що містять угруповання VO₂⁺. У водних розчинах іон VO₂⁺ утворює синьо-блакитний аквакомплекс [VO(H₂O)₅]²⁺. Угруповання VO₂⁺ зберігається в багатьох солях та комплексних сполуках, наприклад: VOSO₄·2H₂O, VOSO₄·5H₂O, VOC₂O₄·4H₂O, (NH₄)₂[VO(C₂O₄)₂]·2H₂O. Хімічний зв'язок в іоні VO₂⁺ є подвійним, π-зв'язок виникає внаслідок перекривання двохелектронної р-орбіталі атома Оксигену з вільною d-орбітальною атома Ванадію.

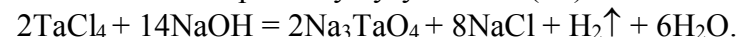
Під дією лугів на солі оксованадію (IV) утворюється осад VO(OH)₂, який має амфотерні властивості, тому досить легко розчиняється в кислотах і лугах з утворенням відповідно іонів

[VO(H₂O)₅]²⁺ і V₄O₉²⁻. Солі Ванадію (IV) можна добути із сполук ванадію (V):

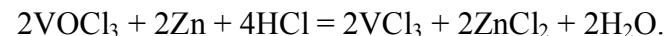


Тетрахлорид ванадію VCl₄ – рідина, його добувають взаємодією простих речовин або дією хлору на карбід чи нітрид ванадію. Тетрафторид ванадію VF₄ можна добути за реакцією обміну VCl₄ з HF. Сполуки VF₄ і VCl₄ у воді легко гідролізують з утворенням солей оксованадію VOГ₂. Сполуки Ніобію (IV) і Танталу (IV) значно менш стійкі порівняно зі сполуками Ванадію (IV).

Оксид NbO₂ добувають під час сильного нагрівання Nb₂O₅ у середовищі водню, а TaO₂ – відновленням Ta₂O₅ вуглецем за високої температури. Оксиди NbO₂ і TaO₂ не взаємодіють з розчинами кислот і лугів, але TaO₂ під дією лугів і кисню перетворюється на танталат. Тетрахлорид ніобію NbCl₄ добувають відновленням NbCl₅ дією металічного ніобію або алюмінію, а тетрахлорид танталу TaCl₄ – взаємодією TaCl₅ з алюмінієм. На відміну від сполук Ванадію (IV) сполуки Ніобію (IV) і Танталу (IV) є енергійними відновниками. Так, під дією на TaCl₄ водного розчину луку Тантал (IV) відновлює водень:



Ці ступені окиснення більш характерні для Ванадію, тоді як для Ніобію і Танталу вони здебільшого представлені галогенідами, склад яких є проміжним між MeГ₂ і MeГ₃ або наближається до MeГ₃. Сполуки Ніобію (III) і Танталу (III) окиснюються набагато легше, ніж відповідні сполуки Ванадію (III). Оксид ванадію (III) V₂O₃ можна добути відновленням V₂O₅ воднем за температури 700 °С. Він має структуру корунду, але його склад змінний. Зазвичай в оксиді ванадію (III) спостерігається дефіцит Оксигену. Відомо, що структура сполуки не змінюється навіть за її складу V₂O_{2,7}. V₂O₃ – основний оксид, він взаємодіє з кислотами з утворенням солей Ванадію (III). Сполуки Ванадію (III) можна добути відновленням сполук Ванадію (V), наприклад:

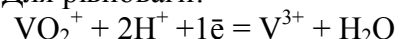


Іон V³⁺ у водних розчинах існує в формі аквакомплексів [V(H₂O)₆]³⁺, [V(H₂O)₄Cl₂]⁺ та ін. Відомі також аніонні комплекси: [VF₆]³⁻, [VCl₆]³⁻, [V(CN)₆]³⁻. Усі комплекси V³⁺ (3d²) забарвлені: аквакомплекси

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ мають зелений, $[\text{VCl}_6]^{3-}$ – фіолетовий, а $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ – червоний колір. Солі ванадію (III) крім: реакцій V_2O_3 з кислотами можна також добути відновленням сполук ванадію (V) і ванадію (IV). Так, під час електролізу розчину V_2O_5 у сульфатній кислоті на катоді виділяється зелена рідина, з якої кристалізується сполука зеленого кольору $\text{H}[\text{V}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При нагріванні цієї сполуки утворюється жовтий ванадій (III) сульфат $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, який із сульфатами лужних металів дає подвійні солі $\text{MeV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ці сполуки за складом і будовою кристалів аналогічні алюмінієвому або хромовому галуни. Сполуки $\text{Me}[\text{V}(\text{SO}_4)_2]$ мають різні відтінки фіолетового забарвлення, але в разі розчинення у воді дають зелені розчини внаслідок утворення аквакомплексів.

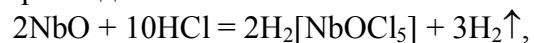
Хлорид ванадію VCl_3 можна добути термічним розкладом VCl_4 . Червоно-фіолетова сполука VCl_3 розчиняється у воді з утворенням зеленого розчину, з якого можна виділити зелений кристалогідрат $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Відомі також сполуки Ванадію (III) з іншими галогенами: VBr_3 і VI_3 утворюються під час взаємодії простих речовин, VF_3 – під час взаємодії V_2O_3 з плавиковою кислотою.

Реакціями обміну солей ванадію (III) з лугами можна добути зелений гідроксид ванадію $\text{V}(\text{OH})_3$. Він легко окиснюється на повітрі, має основні властивості. Цей гідроксид є слабкою основою, тому солі ванадію (III) піддаються значному гідролізу. Солі ванадію (III) мають відновні властивості. Для рівноваги:



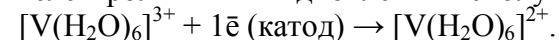
стандартний електродний потенціал становить 0,36 В. Солі ванадію (III) стійкіші проти дії повітря, ніж $\text{V}(\text{OH})_3$, але також досить легко окиснюються киснем повітря до $\text{V}(\text{IV})$.

Ванадій (II) оксид VO добувають відновленням V_2O_5 або інших оксидів (V_2O_3 , VO_2) воднем за температури 1700°C , оксиди NbO і TaO – відновленням Nb_2O_3 або Ta_2O_3 вуглем за 1100°C і зниженого тиску. Оксид ванадію VO – сполука змінного складу ($\text{VO}_{0,85-1,25}$), має основні властивості, розчиняється в розбавлених розчинах кислот з утворенням солей Ванадію (II), тоді як NbO і TaO розчиняються в кислотах з виділенням водню й утворенням сполук ніобію і танталу в ступені окиснення +5, наприклад:



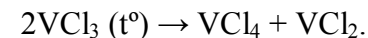
тобто іони Nb^{2+} , Ta^{2+} або їхні гідратовані форми у водних розчинах не існують. На відміну від цього іон V^{2+} у водних розчинах утворює

фіолетовий октаедричний аквакомплекс $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Сполуки Ванадію (II) утворюються в кислих водних розчинах під час відновлення цинком сполук Ванадію з вищими ступенями окиснення. Солі Ванадію (II) добувають також електролітичним відновленням сполук Ванадію (III):

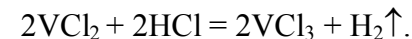


Цікаво, що деякі солі Ванадію (II) ізоморфні відповідним сполукам Хрому (II) або Феруму (II). Так, $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ізоморфні залізному купоросу ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) і солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Під дією лугів на солі Ванадію (II) утворюється осад ймовірного складу $\text{V}(\text{OH})_2$, але властивості його не вивчено, оскільки він дуже швидко окиснюється. Солі ванадію (II) також досить швидко окиснюються на повітрі, за відсутності кисню іон $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ повільно відновлює водень води.

Галогеніди VG_2 (де $\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) добувають термічним розкладом VG_3 , наприклад:



Хлорид VCl_2 є сильним відновником, у водному розчині легко окиснюється:



Галогеніди ніобію і танталу з низькими ступенями окиснення добувають відновленням пентагалогенідів воднем, алюмінієм або відповідним металом (ніобієм чи танталом) за високих температур. Їх склад змінюється від MeG_2 до MeG_3 . Зокрема, відомі сполуки NbBr_2 , $\text{NbCl}_{2,33}$, $\text{NbF}_{2,5}$, $\text{NbG}_{2,67}$ (де $\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), NbgG_3 ($\text{G} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $\text{TaG}_{2,33}$ ($\text{G} = \text{Br}, \text{I}$), $\text{TaG}_{2,5}$ ($\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}$), TaG_3 ($\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Усі перелічені сполуки мають складну будову. Атоми металів утворюють угруповання, в яких сполучені ковалентними зв'язками. Кожен з цих атомів додатково утворює ковалентні зв'язки з кількома атомами галогену; кожен атом галогену утворює кілька зв'язків з атомами металу, що входять до центрального угруповання. Отже, виникає угруповання атомів металу (Nb або Ta), оточене угрупованням атомів галогену. Такі сполуки називають кластерами. Так, склад сполук $\text{NbCl}_{2,33}$, $\text{TaCl}_{2,33}$ точніше можна описати формулами $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ і $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$. Відомі також їх гідратовані форми $\text{Me}_6\text{G}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ці сполуки розчинні у воді і спиртах, під дією солей Аргентуму (I) спочатку осаджуються (у вигляді AgG) тільки два іони G^- . Інші атоми галогенів сполучені з центральним угрупованням атомів металів, утворюючи іон $\text{Me}_6\text{G}_{12}^{2+}$. Існування такого іона підтверджено рентгеноструктурним

дослідженням. Кристалічна структура сполук $\text{Me}\Gamma_{2,5}$ також включає угруповання $\text{Me}_6\Gamma_{12}$, які сполучені місточками з атомів галогенів. У сполуках $\text{Me}\Gamma_{2,67}$ (точніше $\text{Me}_3\Gamma_8$) трикутник атомів металу оточений угрупованням атомів галогену. Усі галогеніди складу від $\text{Me}\Gamma_2$ до $\text{Me}\Gamma_3$ в розчинах легко окиснюються киснем повітря.

Ванадій, ніобій, тантал та їхні сплави – важливі матеріали сучасної техніки. Ванадій широко застосовують як легуючу добавку до спеціальних сталей. Близько 95 % ванадію, що добувається у світі, використовують у металургійній промисловості. Добавки ванадію до сталі надають їй високого опору до ударних навантажень, розриву і стирання. Сталі, що містять ванадій, широко використовують в автомобілебудуванні. Ванадій – складова частина деяких інших сплавів. Так, сплав ванадію та алюмінію характеризується не тільки високими механічними властивостями, а й високою корозійною стійкістю в морській воді, тому його використовують для обшивки морських суден. Добавка ніобію до спеціальних сортів сталей значно підвищує стійкість зварних швів до корозії. Сталі, що містять від 1 до 5 % ніобію, мають надзвичайно високу жаростійкість, їх використовують для виготовлення реактивних двигунів і котлів високого тиску. Металічні ніобій і тантал застосовують завдяки їх винятково цінним властивостям: високій температурі плавлення, значній корозійній стійкості, механічній міцності. Ніобій використовують у радіотехніці, для виготовлення рентгенівської та радіолокаційної апаратури. Тантал є надзвичайно корозійно стійким металом, його використовують для виготовлення "вічної" хімічної апаратури, а також протезів, які добре вживлюються в людський організм. Зі сплавів ніобію з оловом виробляють матеріали, що мають надпровідникові властивості. Сполуки ванадію використовують як каталізatori у виробництві сульфатної кислоти, під час окиснення спирту, гідрогенізації олефінів, добування фталевого ангідриду, оцтової кислоти. Карбіди ніобію й танталу є дуже твердими і термостійкими матеріалами. Вироби з них виготовляють методами порошкової металургії.

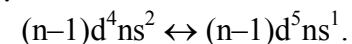
Контрольні питання і задачі

1. Дайте загальну характеристику d-елементів V групи періодичної системи на основі електронної будови їх атомів.
2. Вкажіть можливі ступені окиснення ванадію. Яка з них найбільш стійка? Чи співпадає вона з такою для ніобію і танталу?

3. Запишіть формули всіх оксидів ванадію і вкажіть характерні для них властивості.
4. Чому у водному розчині не можна добути VCl_4 ?
5. Переведіть V_2S_5 в NH_4VS_3 . Назвіть цю сіль і покажіть, як на неї діють кислоти.
6. З якої сполуки танталу і дією якого реагенту можна добути KTaO_3 ?

d-ЕЛЕМЕНТИ VI ГРУПИ

До d-елементів VI групи належать Хром Cr, Молібден Mo і Вольфрам W. Внаслідок можливого "провалювання" одного електрона на $(n-1)d$ -підрівень в атомах цих елементів реалізуються дві близькі за енергією конфігурації: .



Наприклад, для атома W цей перехід потребує затрат енергії всього 33 кДж/моль.

Друга з цих електронних конфігурацій стійкіша для атомів Хрому і Молібдену, перша – для вольфраму. "Провалювання" електрона не впливає істотно на значення ступенів окиснення чи на інші властивості цих елементів. Ступені окиснення, як і в інших d-елементів, змінюються від +2 до значення, яке дорівнює сумі $(n-1)d$ - та ns -електронів, тобто до +6. Ступені окиснення цих елементів мають значення +2, +3, +4, +5 і +6. Для Хрому найхарактерніші ступені окиснення +2, +3 і +6, причому два останні з них є досить стійкими; для Молібдену і Вольфраму найхарактернішим є ступінь окиснення +6. У міру зростання номера періоду, тобто в ряду Cr – Mo – W внаслідок зближення енергій $(n-1)d$ - та ns -підрівнів зростає стійкість вищого ступеня окиснення елемента +6, зменшується хімічна активність металів, зростають їх температури плавлення.

У ряду Cr – Mo – W збільшується енергія іонізації, тобто ущільнюються електронні оболонки атомів, особливо сильно при переході від Mo до W. Вольфрам, розміщений після f-елементів, Гафнію і Танталу, зазнає наслідків ефекту f-стиснення, тому, незважаючи на більше число енергетичних рівнів, радіус його атома майже не відрізняється від радіуса атома Молібдену. Однак ці елементи, на відміну від пар Zr – Hf, Nb – Ta не є хімічними близнюками; в земній корі вони трапляються окремо один від одного, крім того помітно

відрізняються і їх властивості. Деякі характеристики елементів підгрупи хрому наведено в табл. 12.

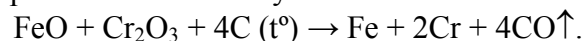
Таблиця 12- Характеристики елементів підгрупи хрому

Показник	Cr	Mo	W
Порядковий номер	24	42	74
Відносна атомна маса	51,996	95,94	183,85
Радіус атома, пм	127	139	140
Радіус іона Me^{6+} , пм	52	62	62
Вміст у земній корі, % (мол.)	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$

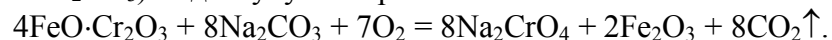
У природі Хром, Молібден і Вольфрам трапляються винятково у вигляді сполук у різних мінералах: Хром – у хромітах, хроматах, дихроматах, силікатах; Молібден – у дисульфіді або молібдатах; Вольфрам – вольфраматах і дисульфіді.

Найважливішими рудами Хрому, Молібдену і Вольфраму, які мають промислове значення, є хромистий залізняк (або хроміт) $FeO \cdot Cr_2O_3$, крокоїт $PbCrO_4$, молібденіт MoS_2 , шееліт $CaWO_4$ і вольфраміт $(Mn, Fe)WO_4$. У різновиді вольфраміту, який має назву ферберит, переважає залізо, а вміст мангану не перевищує 20 %, і навпаки, у різновиді, який має назву гюбнерит, переважає манган, а вміст заліза не перевищує 20 %. Молібден часто міститься в різних поліметалічних рудах.

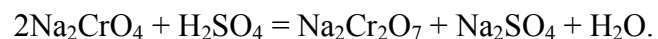
Хром використовують переважно для легування сталей, тому його зазвичай добувають у вигляді сплаву із залізом (ферохрому) відновленням хромистого залізняку:



Потрібні для добування металічного хрому сполуки Хрому добувають сплавлянням хромистого залізняку із содою Na_2CO_3 (або поташем K_2CO_3) за доступу повітря:



Хромат натрію (або калію), що утворився, розчиняють у воді і перетворюють на дихромат під дією розбавленого розчину сульфатної кислоти:

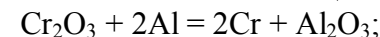


Дією концентрованої сульфатної кислоти на одержаний дихромат добувають хром(VI) оксид:

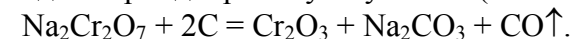


Чистий металічний хром виділяється у вигляді блискучого осаду на катоді під час електролізу розчину, що містить близько 25 % хром(VI) оксиду і 0,2 % сульфатної кислоти. Цей метод використовують також для нанесення хромових покриттів на різні вироби.

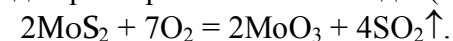
Інший спосіб добування хрому полягає в тому, що хром (III) оксид Cr_2O_3 відновлюють алюмінієм або силіцієм:



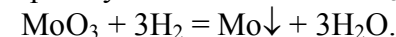
Потрібний для цього хром (III) оксид Cr_2O_3 добувають у результаті взаємодії натрій дихромату з вугіллям (коксом) або сіркою:



Для добування молібдену молібденові руди спочатку збагачують флотаційними методами. Концентрат випалюють, при цьому молібден(IV) сульфід перетворюється на молібден(VI) оксид:



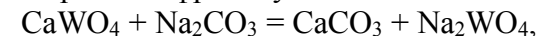
Оскільки молібден є тугоплавким металом, то очистити його переплавленням дуже важко, тому оксид MoO_3 попередньо очищують. З цієї самої причини не використовують відновники (Al, Mg), продукти окиснення яких важко відокремити від молібдену. Металічний молібден добувають у вигляді порошку відновленням MoO_3 сухим воднем:



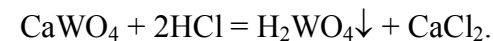
Процес проводять у трубчастих печах у дві стадії: спочатку за температури 550–700 °C, потім – за температури 900–1000 °C.

Молібденовий порошок перетворюють на компактний метал методом порошкової металургії або переплавленням у дуговій чи електронно-променевої печі.

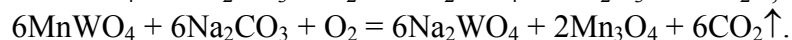
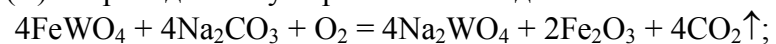
Під час добування вольфраму руди збагачують флотацією, а також гравітаційним, електростатичним або магнітним методами. Концентрати шееліту обробляють розчином соди за температури 180–200 °C (за підвищеного тиску), при цьому вольфрам переходить у розчин у вигляді натрій вольфрамату:



або дією хлоридної кислоти добувають осад вольфраматної (вольфрамової) кислоти:



Концентрати вольфраміту обробляють розчином лугу або спікають з Na_2CO_3 за умови надлишку кисню, що окиснює Ферум (II), Манган (II) і переводить їх у нерозчинні оксиди:

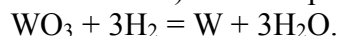


Під дією води (з додаванням лугу) на продукти спікання утворюється розчин Na_2WO_4 , з якого за реакцією обміну з кислотами осаджують вольфрамову кислоту.

Для того щоб отримати більш крупнокристалічний осад вольфрамової кислоти, натрій вольфрамат спочатку перетворюють на нерозчинний кальцій вольфрамат, з якого під дією хлоридної кислоти осаджують вольфрамову кислоту. Вольфрамову кислоту висушують, а далі шляхом її дегідратації за температури 700–800 °C одержують вольфрам (VI) оксид WO_3 .

Під час добування вольфраму сполуки вольфраму додатково очищують. Для цього на вольфрамову кислоту діють водним розчином амоніаку. Із розчину, що утворюється, викристалізують амоній паравольфрамат $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У разі термічного розкладу цієї солі утворюється чистий WO_3 .

Порошок вольфраму одержують відновленням оксиду WO_3 воднем (у разі використання вольфраму в чорній металургії як відновник можна використати і кокс) за температури 700–850 °C:



Металічний, вольфрам, добувають з порошку, як і молібден, методом порошкової металургії.

Останню стадію термічної обробки – нагрівання до температури 3000 °C проводять у спеціальних апаратах у середовищі водню під час пропускання електричного струму крізь штабель спресованого вольфраму. Зі штабелів вольфраму методом безтигельної електронно-променевої плавки добувають монокристали вольфраму.

Феровольфрам, який використовують для легування сталей (вміст вольфраму 65-80 %), виплавляють безпосередньо з концентрату вольфраміту.

Процес переробки концентратів вольфрамітових руд можна подати такою схемою:

Хром, молібден і вольфрам – білі блискучі, дуже тверді метали. Всі вони є тугоплавкими. Вольфрам має найвищу температуру плавлення серед усіх відомих металів.

Механічні властивості металів значною мірою залежать від наявності домішок. Як і в підгрупах інших d-елементів, зі зростанням номера періоду, тобто в ряду Cr – Mo – W зростає температура плавлення, зменшується хімічна активність елементів.

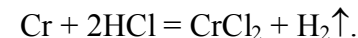
Хоча станам рівноваг між хромом, молібденом і вольфрамом та їхніми іонами Me^{3+} відповідають від'ємні стандартні електродні потенціали, за звичайних умов вони корозійно стійкі завдяки утворенню на їхніх поверхнях тонких, але дуже міцних інертних оксидних плівок.

Деякі властивості металічних хрому, молібдену і вольфраму наведено в табл. 13.

Таблиця 13 - Фізичні властивості елементів підгрупи хрому

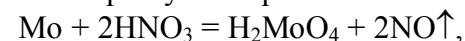
Властивість	Cr	Mo	W
Густина, г/см ³	7,19	10,22	19,35
Температура плавлення, °C	1890	2020	3420
Температура кипіння, °C	2642	4830	5930
Твердість (за шкалою Мооса)	5	5,5	4,5
Електропровідність (Hg – 1)	7,2	16,4	19,5
E^0 , В ($\text{Me}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Me}$)	-0,74	-0,20	-0,15

Хром додатково пасивується нітратною кислотою, але розчиняється в хлоридній і розбавленому розчині сульфатної кислоти. Реакції йдуть із самоприскоренням, що пояснюють поступовим руйнуванням оксидної плівки. Хром витісняє водень і переходить у найнижчий ступінь окиснення +2:



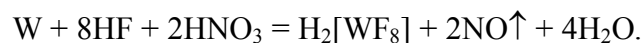
Молібден і вольфрам не витісняють водню з кислот, незважаючи на від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги $\text{Me}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Me}$. Молібден і особливо вольфрам стійкі проти дії багатьох кислот.

Молібден повільно реагує з нітратною кислотою:



швидше – з царською горілкою та сумішшю нітратної і сульфатної кислот. В усіх цих випадках молібден окиснюється до сполук Молібдену (VI).

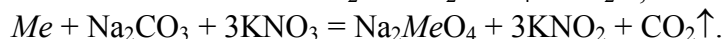
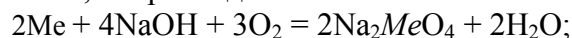
Вольфрам з цими кислотами не реагує, але взаємодіє із сумішшю нітратної і фторидної кислот:



Аналогічно із сумішшю цих кислот реагує і молібден.

У наведених реакціях нітратна кислота є окисником, а іони F^- зв'язують Mo (VI) або W (VI) у стійкі розчинні комплекси.

Хром, молібден і вольфрам досить швидко реагують з розплавами лугів за наявності окисників, оскільки лужне середовище сприяє утворенню аніонних форм елементів, характерних для вищого ступеня їх окиснення, наприклад:



Хімічну поведінку хрому, молібдену і вольфраму ілюструють наведені нижче таблиці:

Хром	Нагрівання	з киснем або водою $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$
		із фтором $\rightarrow \text{CrF}_4, \text{CrF}_5$
		із хлором, бромом, сіркою $\rightarrow \text{CrCl}_3, \text{CrBr}_3, \text{Cr}_2\text{S}_3$
		з йодом $\rightarrow \text{CrI}_3, \text{CrI}_2$
		з $\text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI} \rightarrow \text{CrF}_2, \text{CrCl}_2, \text{CrBr}_2, \text{CrI}_2$
		з $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CrS}$
		з $\text{N}_2, \text{P}, \text{C}, \text{Si}, \text{B} \rightarrow \text{CrN}, \text{Cr}_3\text{P}, \text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_3\text{Si}, \text{CrB}$
Молібден	Кімнатна температура	з водою (дуже повільно) $\rightarrow$ молібденова синь
		із царською горілкою $\rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		на повітрі або з киснем MoO_3 і MoO_2
	Нагрівання	з галогенами $\rightarrow \text{MoF}_6, \text{MoCl}_5, \text{MoCl}_4, \text{MoCl}_3, [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4, \text{MoBr}_4, \text{MoBr}_3, [\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4, [\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{I}_4$
		з $\text{COCl}_2 \rightarrow [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$
		із $\text{S}, \text{Se}, \text{Te} \rightarrow \text{MoS}_2, \text{Mo}_2\text{S}_3, \text{Mo}_2\text{S}_5, \text{MoS}_3, \text{MoSe}_2, \text{MoTe}_2$
		з $\text{N}_2, \text{P}, \text{As}, \text{C} \rightarrow \text{Mo}_3\text{N}, \text{Mo}_2\text{N}, \text{MoN}, \text{MoP}, \text{MoP}_2, \text{Mo}_3\text{P}, \text{MoAs}_2, \text{Mo}_2\text{C}, \text{MoC}, \text{MoC}_2,$
		із CO за тиску 20 МПа $\rightarrow \text{Mo}(\text{CO})_6$
		із розплавом $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4$
Вольфрам	Кімнатна температура	із фтором $\rightarrow \text{MoF}_6$
		із сумішшю $\text{HF} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2[\text{WF}_8]$
	Нагрівання	на повітрі або з киснем WO_3
		з водяною парою $\rightarrow \text{WO}_2$
		із $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2 \rightarrow \text{WCl}_6, \text{WBr}_5, [\text{W}_6\text{I}_8]\text{I}_4$
		із $\text{S}, \text{Se}, \text{Te} \rightarrow \text{WS}_2, \text{WS}_3, \text{WSe}_2, \text{WTe}_2$

	з $\text{N}_2, \text{P}, \text{C}$, вуглеводнями $\rightarrow \text{WN}_2, \text{WP}, \text{WP}_2, \text{W}_2\text{C}, \text{WC}$
	із $\text{Si}, \text{B} \rightarrow \text{WSi}_2, \text{W}_3\text{Si}_2, \text{W}_2\text{B}, \text{WB}, \text{W}_2\text{B}_5$
	із розплавом $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4$
	з амоніаком $\rightarrow \text{W}_2\text{N}$

Хром, молібден і вольфрам під час нагрівання реагують з багатьма неметалами (галогенами, киснем, сіркою, азотом, вуглецем тощо), причому зміна складу продуктів реакцій за участю Cr , Mo і W часто відбиває тенденцію до зростання в цьому ряду стійкості вищих ступенів окиснення. Так, у реакціях зазначених металів з киснем утворюються відповідно Cr_2O_3 , MoO_3 і WO_3 , із хлором – CrCl_3 , MoCl_5 і WCl_6 ; зі фтором за звичайного тиску – CrF_4 , MoF_6 , WF_6 ; з вуглецем, азотом, силіцієм, бором – сполуки з металічним зв'язком, склад яких змінюється залежно від температури і співвідношення реагентів.

Хром, Молібден і Вольфрам утворюють дуже тверді тугоплавкі хімічно інертні сполуки з Нітрогеном, Карбоном, Силіцієм і Бором. Ці сполуки можна одержати взаємодією простих речовин за високої температури в середовищі інертного газу або водню, нітриди, крім того, можна добути нагріванням металу в амоніаку.

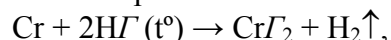
З Нітрогеном всі ці метали утворюють сполуки складу Me_2N і MeN , з Карбоном – Me_2C і MeC (де Me – Mo , W). Хром з Карбоном дає складніші сполуки – Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 . У сполуках Me_2N і Me_2C , MeN , MeC атоми C і N розміщені в октаедричних порожнинах гексагональної або кубічної упаковки металів. Із силіцієм хром, молібден і вольфрам утворюють низку сполук, склад яких змінюється від Me_3Si до MeSi_2 .

У сполуках Me_3Si атоми металу утворюють кубічну щільну упаковку, в порожнинах якої розміщені окремі атоми Силіцію. В MeSi_2 атоми силіцію розміщені в гексагональній сітці, яка утворює поліедр, що складається із квадратних призм з пірамідальними кінцівками; в центрі кожного поліедра міститься один атом металу. Склад боридів металів можна подати формулами Me_2B , MeB , MeB_2 , Me_2B_5 . У сполуках Me_2B окремі атоми бору розміщені між атомами металу, в сполуках MeB зигзагоподібні ланцюги атомів Бору проходять крізь ґратку атомів металу. У фазах MeB_2 та Me_2B_5 двомірна гексагональна ґратка атомів Бору пронизує ґратку атомів металу.

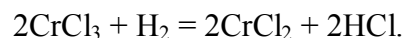
Як зазначалося вище, сполуки Хрому (II) утворюються під дією сильних кислот на металічний хром. Сполуки Хрому (II) досить швидко окиснюються киснем, тому їх можна виділити з цих розчинів в

інертному середовищі, яке запобігає окисненню іонів Cr^{2+} (N_2 , CO_2 , Ar та ін.). Солі хрому (II) виділяють у вигляді кристалогідратів, наприклад $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. За реакціями обміну, наприклад під час додавання натрію ацетату до концентрованого розчину CrCl_2 , можна добути червоні кристали хрому (II) ацетату $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Безводні галогеніди хрому CrI_2 добувають дією відповідного галогеноводню на металічний хром:

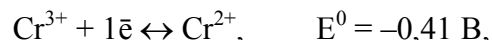


або відновленням CrI_3 (де $\text{I} - \text{Cl, Br}$) воднем під час нагрівання, наприклад:



Чорний оксид CrO можна добути внаслідок термічного розкладу карбонілу $\text{Cr}(\text{CO})_6$ у вакуумі, а жовтий гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – під дією лугів на розчини солей Хрому (II). Оксид хрому CrO і гідроксид хрому $\text{Cr}(\text{OH})_2$ мають основні властивості, розчиняються в кислотах з утворенням солей хрому (II) і є дуже сильними відновниками. CrO виявляє пірофорні властивості, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ теж швидко окиснюється; продуктом взаємодії обох сполук з киснем є Cr_2O_3 .

Солі хрому (II) у розчинах є сильними і швидкодіючими відновниками, оскільки значення стандартного електродного потенціалу є від'ємним:



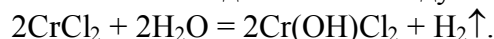
тому хром (II) у кислих розчинах відновлює водень:



Солі хрому (II) легко окиснюються на повітрі:



а за відсутності окисника навіть відновлюють воду:



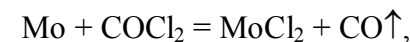
Солі Хрому (II) застосовують для вбирання кисню із газових сумішей.

Для Хрому (II) характерні реакції комплексоутворення. У водних розчинах утворюються сині аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, таке саме забарвлення найчастіше мають і кристалогідрати солей Хрому (II).

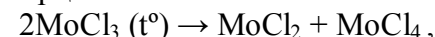
Хром (II) ацетат $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ насправді є димером, біядерним комплексом, в якому координаційне число Хрому дорівнює 6. Цікаво, що ця речовина є діаманітною, тобто всі чотири d-електрони кожного атома Хрому (II) є спареними. В цьому комплексі реалізується зв'язок $\text{Cr}-\text{Cr}$, тому його можна вважати кластером. Сполуки Молібдену

(II) і Вольфраму (II) представлено переважно дигалогенідами MeI_2 (де $\text{I} - \text{Cl, Br, I}$).

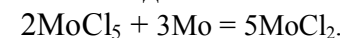
Для їх добування використовують різні методи. Наприклад, MoCl_2 можна добути нагріванням металічного молібдену в середовищі фосгену:



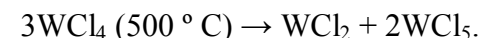
за реакціями диспропорціювання:



або відновленням вищих галогенідів:



Дихлорид WCl_2 добувають термічним розкладом WCl_4 у середовищі CO_2 :



Рентгеноструктурним дослідженням сполук MeI_2 встановлено, що вони є кластерними. Так, MoCl_2 містить групи $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, інші чотири іони Cl^- є місточками, що сполучають групи $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$. У цій сполуці угруповання із шести атомів Молібдену утворює ковалентні зв'язки з атомами Cl й іонні зв'язки — ще з чотирма іонами Cl^- : $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+} + 4\text{Cl}^-$. У кожного з атомів молібдену на утворення зв'язків $\text{Mo}-\text{Mo}$ використовуються чотири електрони, а чотири вільні орбіталі беруть участь в утворенні донорно-акцепторних зв'язків з іонами Cl^- .

У кластерному іоні $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ атоми Хлору розміщені у вершинах куба, атоми Молібдену – в центрах граней з деяким зміщенням всередину.

Угруповання $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ існує не тільки в кристалічному стані, а й у розчині. Цим пояснюють те, що із щойно виготовлених розчинів $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+} + 4\text{Cl}^-$ (або $(\text{MoCl}_2)_6$) іони Ag^+ осаджують у вигляді AgCl тільки чотири іони Cl^- (тобто 1/3 загальної їх кількості). Іони Cl^- , що не входять до складу кластерного угруповання, можуть бути замінені на інші іони. Наприклад, із $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ одержано сполуки: $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Br}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{I}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ та ін. Сполуки Вольфраму (II) – дуже сильні відновники. У разі додавання до WCl_2 води швидко виділяється водень.

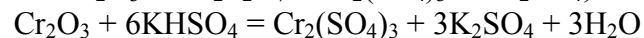
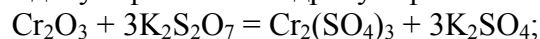
Ступінь окиснення +3 для Хрому є найстійкішим. Відомо багато простих і комплексних сполук Хрому (III). Число сполук Молібдену (III) і Вольфраму (III) невелике, в основному це – галогеніди.

Хром (III) оксид добувають під час термічного розкладу оксигеновмісних сполук хрому (III) [хром (III) гідроксиду, хром (III)

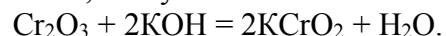
нітрату та ін.], сполук Хрому (VI) [хром (VI)оксиду, амоній дихромату], а також за реакцію дихромату калію (або натрію) з вуглецем чи сіркою.

Оксид хрому (III) Cr_2O_3 – темно-зелений порошок, дуже тугоплавка речовина ($t_{\text{пл}} = 2265\text{ }^\circ\text{C}$). У кристалічному стані має чорне забарвлення і металічний блиск. Структура Cr_2O_3 аналогічна будові Al_2O_3 і відповідає октаедротетраедричній координації атомів.

Кристалічний хром (III) оксид хімічно інертний: з водою, розчинами кислот і лугів не взаємодіє. Його амфотерні властивості виявляються під час сплавлення з відповідними сполуками. Так, у разі сплавлення його з дисульфатом або гідросульфатом калію:



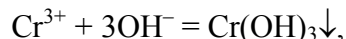
виявляються його основні, а з лугами – кислотні властивості:



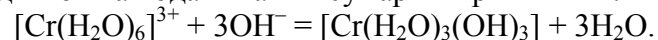
Оксохромати d-елементів $\text{Me}^{\text{II}}(\text{CrO}_2)_2$ – координаційні полімери: атоми $\text{Me}(\text{II})$ перебувають у тетраедричному, а атоми $\text{Cr}(\text{II})$ – в октаедричному оточенні атомів Оксигену. Таку саму структуру має природний ферум (II) хромат(III) – хромистий залізняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

Сіро-синій гідроксид хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3$ утворюється під дією лугів на розчини солей хрому (III). Цей осад є поліадерним полімером, в якому групи OH^- відіграють роль місточків між атомами хрому.

Процес утворення хром (III) гідроксиду із солей хрому (III), який подають спрощеною схемою:



насправді включає стадії перетворення аквакомплексу на гідроксоаквакомплекс та його подальшої поліконденсації. Справді, вихідні солі хрому (III) – це аквакомплекси $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$. Під дією лугів іони OH^- зв'язують протони координованої води, внаслідок чого послідовно утворюються комплекси складу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$. Заряд комплексу зменшується до нуля. Ці стадії можна подати таким сумарним рівнянням:



Після утворення незарядженого комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ сили відштовхування між його частинками зменшуються і починається процес поліконденсації з утворенням місточків $-\text{OH}-$ між атомами Хрому та виникненням полімеру.

Цей осад досить легко розчиняється під дією сильних кислот і лугів:

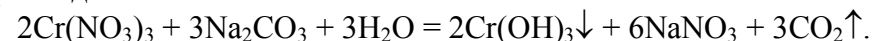


Іони $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ забарвлені в смарагдово-зелений колір. Гідроксохромати (III) стійкі у твердому стані, а в розчинах – лише за умови великого надлишку лугу. В чистій воді вони легко руйнуються. З часом осад $\text{Cr}(\text{OH})_3$ втрачає свою активність, оскільки відбувається подальша поліконденсація з повним відщепленням координованої води й утворенням координаційного полімеру, в якому кожен атом Хрому координує шість груп OH^- , а кожна з цих груп – два атоми Хрому.

У розчині солі Хрому (III) більшою чи меншою мірою гідролізовані. На першій стадії гідролізу відбувається такий процес:



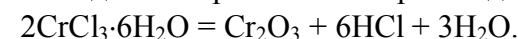
Солі слабких кислот гідролізують повністю, тому добути з водного розчину сульфід, карбонат, силікат Хрому (III) не можна, наприклад:



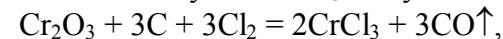
Солі Хрому (III), що виділяються з водних розчинів, майже завжди є кристалогідратами, наприклад $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Під час взаємодії $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{SO}_4$ (де Me^{I} – іони лужних металів або іон амонію) із $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ у водному розчині утворюються кристали хромового галуни $\text{Me}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ця сполука, як і кристалогідрати солей Хрому (III), є аквакомплексом Хрому (III). Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, галуни мають структуру подвійної солі $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$.

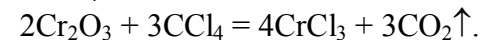
Одержати безводні солі зневодненням гідратів солей Хрому (III) неможливо, оскільки під час нагрівання вони розкладаються:



Безводні солі хрому(III) CrCl_3 , CrBr_3 , Cr_2S_3 та інші можна добути із простих речовин під час нагрівання. Для одержання CrCl_3 можна використати також дію Cl_2 на суміш Cr_2O_3 та вуглецю:



або реакцію Cr_2O_3 із CCl_4 :



Безводний CrCl_3 має червоно-фіолетове забарвлення, сублімується за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$ і наявності надлишку Cl_2 . За відсутності Cl_2 під час нагрівання CrCl_3 розкладається на CrCl_2 і Cl_2 . Хлорид хрому CrCl_3 полімерна речовина, у воді розчиняється дуже

повільно. Швидкість розчинення значно зростає в разі додавання іонів Cr^{2+} .

Для добування сульфідів хрому Cr_2S_3 , крім взаємодії хрому із сіркою, можна застосувати нагрівання CrCl_3 у середовищі H_2S . Сульфід хрому Cr_2S_3 – речовина чорного кольору, не розчиняється у воді і розбавлених розчинах кислот-неокисників.

Оксид, гідроксид і гідратовані солі Хрому (III) мають координаційну структуру. Хром (III) утворює численні катіонні, аніонні, моно- та багатоядерні комплексні сполуки. Координаційне число Хром (III) дорівнює шести, що відповідає d^2sp^3 -гібридизації.

Комплексні сполуки Хрому (III) мають октаедричну конфігурацію, їх особливістю є низька лабільність, тобто повільне заміщення лігандів у внутрішній координаційній сфері. Це дає змогу синтезувати велике число різнолігандних комплексних сполук, ізомерних форм навіть у тому разі, коли ці сполуки є термодинамічно нестійкими.

Наявність трьох непарних електронів на 3d-підрівні іона Cr^{3+} пояснює його парамагнітні властивості, наявність забарвлення. Причиною низької лабільності сполук хрому(III) є досить висока енергія стабілізації іона Cr^{3+} (d^3) в октаедричному полі лігандів.

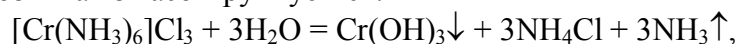
Катіонний аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ має синє-фіолетове забарвлення. Таке саме забарвлення мають здебільшого кристалогідрати солей Хрому(III).

Кристалогідрати $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ залежно від розміщення молекул води та іонів Cl^- можуть мати такі ізомерні форми:



Стан рівноваги між цими ізомерами встановлюється залежно від концентрації та температури розчину. В розбавленому розчині на холоді стійким є синьо-фіолетовий ізомер, а в разі нагрівання в концентрованому розчині – зелені ізомери. За молекулярною електропровідністю та кількістю хлору, який осаджується AgNO_3 на холоді, можна визначити склад ізомеру.

Крім аквакомплексів синтезовано катіонні комплексні сполуки Хрому (III) з амоніаком та органічними амінами. Аміачний комплекс фіолетового кольору $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ стійкий у кристалічному стані, а у водних розчинах з часом руйнується:



тому аміачні комплекси синтезують у неводних розчинах або в рідкому амоніаку.

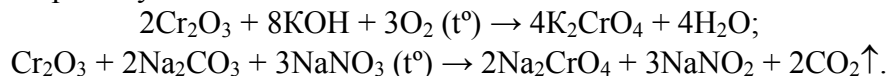
Стійкішими, звичайно, є комплекси з етилендіаміном (*En*), наприклад: $[\text{CrEn}_3]^{3+}$, *цис*- і *транс*- $[\text{CrEn}_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{CrEn}_2(\text{NCS})_2]^+$.

Синтезовано численні аніонні комплексні сполуки хрому (III), наприклад $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (зелений), $\text{K}_8[\text{CrCl}_6]$ (червоний), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (жовтий).

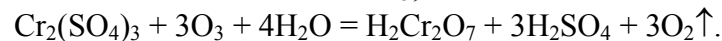
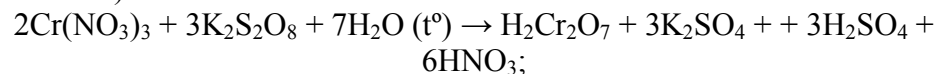
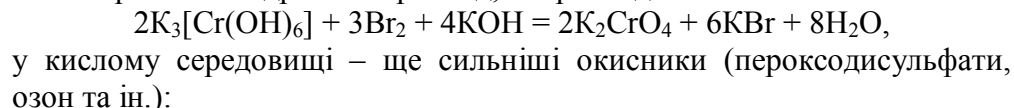
Ступінь окиснення +3 для хрому є найстійкішим, але під дією сильних відновників і окисників хром(III) може змінювати ступінь окиснення. Як зазначалося вище, за високих температур під дією алюмінію, силіцію, вуглецю сполуки Хрому (III) відновлюються до металічного хрому, під дією водню – до сполук Хрому (II). У цих реакціях Хром (III) є окисником.

Під дією сильних окисників Хром (III) найчастіше переходить у Хром (VI). Реакції окиснення Хрому (III) до Хрому (VI) мають промислове значення, їх також використовують в аналітичній хімії. Ці реакції можуть відбуватися в розплавах або у водних розчинах.

Під час проведення реакцій у розплавах до сполук Хрому (III) додають луги або соду, як окисники використовують кисень, нітрати або хлорати лужних металів:

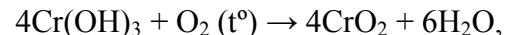


Під час окиснення Хрому (III) у водних розчинах в лужному середовищі як окисники використовують галогени (хлор, бром), гіпохлорити або гідроген пероксид, наприклад:

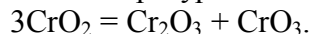


Ступінь окиснення +4 для Хрому є нестійким, у разі переходу до Молібдену і Вольфраму стійкість цього ступеня окиснення дещо зростає, але число сполук Мо (IV) та W (IV) досить обмежене.

Хром (IV) оксид можна добути під час нагрівання хром (III) гідроксиду в середовищі кисню під тиском:



або внаслідок термічного розкладу хром(III) нітрату за температури, нижчої від 400 °С. За вищих температур він диспропорціює:



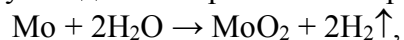
Цей оксид має феромагнітні властивості, металічну електропровідність.

Одержано солі, які містять Хром (IV) в кислотному залишку:



У кислому середовищі хромати(IV) розкладаються з утворенням сполук Хрому (III) і Хрому (VI).

Молібден (IV) оксид утворюється внаслідок перебігу реакції металічного молібдену з водяною парою за температури 800 °С:

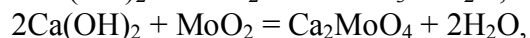
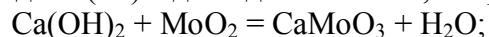


або під час відновлення MoO_3 воднем чи амоніаком за температур, нижчих від 470 °С. За високих температур MoO_2 розкладається з утворенням металічного молібдену та молібден (VI) оксиду:



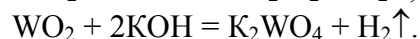
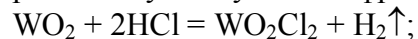
причому, на відміну від реакції розкладу CrO_2 , сполука Мо (III) не утворюється внаслідок меншої стійкості ступеня окиснення +3 у Молібдену.

Під час нагрівання MoO_2 з гідроксидами лужноземельних металів утворюються молібдати (IV) відповідних металів, наприклад:



тобто MoO_2 , як і CrO_2 , виявляє кислотні властивості.

Вольфрам (IV) оксид WO_2 є досить стійкою сполукою, він розкладається лише за температури 1852 °С. Його можна одержати внаслідок взаємодії WO_3 з металічним вольфрамом або з воднем за відповідних умов. Оксид WO_2 має сильні відновні властивості: під дією кисню перетворюється на WO_3 , під дією розчинів кислот і лугів відновлює водень і переходить у сполуки Вольфраму (VI):



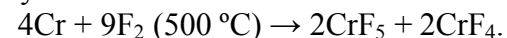
Галогеніди, що відповідають ступеню окиснення елементів +4, найменш стійкі для Хрому. Фторид CrF_4 утворюється внаслідок взаємодії хрому або CrF_3 зі фтором; хлорид CrCl_4 і бромід CrBr_4 існують тільки в газовій фазі за наявності надлишку галогену. Для Молібдену і Вольфраму одержано сполуки MeF_4 з усіма галогенами. Хлорид MoCl_4 добувають дією CCl_4 на MoO_3 за температури 250 °С, MoBr_4 – з простих

речовин, WCl_4 – дією алюмінію на WCl_6 . Усі ці галогеніди розкладаються під дією води.

Сульфіди MeS_2 відомі для Молібдену і Вольфраму. Сульфід MoS_2 є природною сполукою молібдену – найважливішою молібденовою рудою. Його можна добути як із простих речовин, так і взаємодією MoO_2 із сірководнем H_2S . Сульфід WS_2 добувають взаємодією простих речовин, а також за реакціями WO_3 із сіркою або сірководнем H_2S . Обидва сульфіди у воді не розчинні і з нею не реагують. За нагрівання у кисні (або на повітрі) вони окиснюються з утворенням оксидів MeO_3 .

Число відомих сполук Хрому (V) дуже незначне, причому всі вони порівняно нестійкі і дуже легко відновлюються до стійкіших сполук Хрому(III) або диспропорціюють з утворенням сполук Хрому (III) і Хрому (VI). Значно стійкішими і різноманітнішими є сполуки Молібдену (V), які одержують зі сполук Молібдену (VI) контрольованим електрохімічним відновленням або відновленням йодидною (йодоводневою) кислотою в кислому середовищі. Сполук Вольфраму (V) відомо також небагато, вони стійкіші, ніж аналогічні сполуки Молібдену (V).

Єдиним прикладом бінарної сполуки хрому (V) є фторид хрому CrF_5 , який утворюється під дією фтору на метал за підвищених температури і тиску:

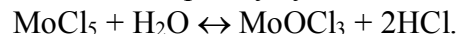


Це тверда речовина червоного кольору, що миттєво розкладається водою.

Синтезовано також оксогалогеніди хрому CrOF_3 і CrOCl_3 . Стійкішим є CrOF_3 . Він утворюється під час взаємодії CrO_3 з трифторидом хлору ClF_3 (або BrF_3 , BrF_5). Цим оксофторидам відповідають комплексні сполуки, наприклад: $\text{K}[\text{CrOF}_4]$, $\text{Ag}[\text{CrOCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$. Остання з цих сполук утворюється в разі обробки на холоді хлоридною кислотою суміші розчину KCl і концентрованого розчину CrO_3 , насиченого хлороводнем.

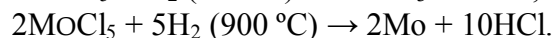
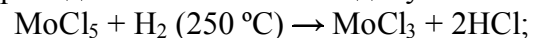
Бінарні сполуки Молібдену (V) і Вольфраму (V) представлені їхніми галогенідами: $(\text{MoF}_5)_4$, $(\text{MoCl}_5)_2$, $(\text{WCl}_5)_x$, $(\text{WBr}_5)_x$. Хлорид MoCl_5 утворюється внаслідок перебігу реакції свіжовідновленого порошкоподібного металічного молібдену із сухим хлором (за відсутності кисню і води) за температури 650–700 °С. Це – зеленкувато-чорна тверда сполука ($t_{\text{пл}} = 194\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 268\text{ }^\circ\text{C}$). У парі ця сполука є

мономером, у кристалах існують димери, в яких атоми Молібдену сполучені місточками з атомів Хлору. Координаційне число молібдену дорівнює шести. Димер $(\text{MoCl}_5)_2$ розчиняється в бензолі і деяких полярних розчинниках, легко гідролізує у воді:



Під час зберігання на повітрі кристали MoCl_5 руйнуються, набувають сірого забарвлення, далі розпливаються в рідину, з якої виділяється HCl , і колір послідовно змінюється від чорного через жовтий, зелений до синього. Для запобігання гідролізу хлорид MoCl_5 зберігають у герметичних посудинах або запаяних ампулах.

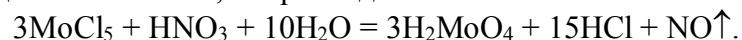
Хлорид MoCl_5 воднем відновлюється спочатку до MoCl_3 , а за вищої температури – до металічного молібдену:



Під час відновлення MoCl_5 молібденом утворюється молібден(II) хлорид:

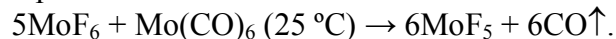


Нітратна і концентрована сульфатна кислоти окиснюють MoCl_5 до молібденової кислоти, наприклад:



Хлорид молібдену MoCl_5 є вихідною речовиною для синтезу багатьох інших сполук молібдену (V).

Фторид молібдену MoF_5 можна одержати відновленням MoF_6 металічним молібденом, дією суміші фтору з інертним газом на молібден або за реакцією



Фторид молібдену MoF_5 є тетрамером, атоми Молібдену сполучені місточками з атомів Флуору, його будова аналогічна будові NbF_5 або TaF_5 .

Фторид вольфраму WF_5 не одержано, а хлорид WCl_5 можна добути відновленням WCl_6 воднем за певного співвідношення реагентів і певної температури або термічним розкладом WCl_6 : Хлорид вольфраму WCl_5 гідролізує аналогічно MoCl_5 , під час його окиснення утворюється WOCl_4 . Бромід вольфраму WBr_5 одержують синтезом з простих речовин або відновленням WCl_6 бромоводнем.

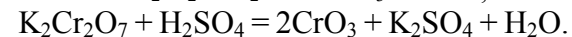
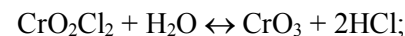
Багато сполук молібдену (V) існує у водних розчинах. Склад продуктів реакції залежить від природи аніонів, величини рН розчину і концентрації реагентів. У разі відновлення Mo(VI) в розчинах, які

містять надлишок хлоридної кислоти, утворюються комплексні сполуки, що містять аніони $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ зеленого кольору. Кристалічний $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ виділяється під час взаємодії MoCl_5 з водним розчином, який містить калій хлорид і концентровану хлоридну кислоту. В разі зменшення концентрації HCl іон $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ піддається гідролізу з послідовним утворенням іонів $[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{MoOCl}_4\text{OH}]^{2-}$, а далі – димерів з угрупованнями Mo_2O_3 та Mo_2O_4 . Одержано численні комплексні сполуки молібдену(V) з органічними лігандами, що також містять угруповання MoO , Mo_2O_3 , Mo_2O_4 .

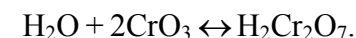
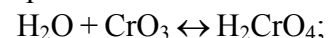
Менш стійкими у водних розчинах є сполуки Вольфраму(V). В середовищі концентрованої хлоридної кислоти одержано кристалічні комплексні сполуки $\text{Me}^I[\text{WOC}_4\text{Cl}_4]$ і $\text{Me}^I[\text{WOC}_4\text{H}_2\text{O}]$.

У ряду Хром – Молібден – Вольфрам стійкість ступеня окиснення цих елементів +6 помітно зростає. Цей ступінь окиснення є найважливішим для Молібдену і Вольфраму; синтезовано дуже багато сполук Молібдену (VI) і Вольфраму (VI). Для Хрому ступінь окиснення +6 має таке саме значення, як і інший стійкий ступінь окиснення +3.

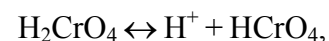
Хром (VI) оксид CrO_3 добувають непрямим способом – дією концентрованої сульфатної кислоти на дихромати натрію (або калію) чи води на хлористий хроміл CrO_2Cl_2 :



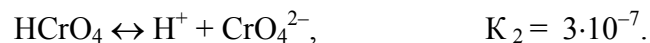
Хром (VI) оксид – це червоні (із фіолетовим відтінком) кристали, які розпливаються на повітрі, добре розчинні у воді. Під час розчинення CrO_3 у воді утворюються дуже кислі розчини, які залежно від концентрації мають жовте, оранжеве або червоне забарвлення. Ці розчини містять хромові кислоти загальної формули $\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CrO}_3$ або $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$, де n залежить від концентрації CrO_3 і може мати значення від 1 до 5; H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_2\text{Cr}_5\text{O}_{16}$. Хромові кислоти як індивідуальні речовини з водних розчинів не виділено, що зумовлено їх нестійкістю, тобто зміщенням рівноваг у бік утворення вихідних речовин:



Дихромові кислоти $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, як і інші поліхромові кислоти, є сильною кислотою, серед хромових кислот вона настійкіша. Хромові кислоти H_2CrO_4 практично повністю дисоціює за першим ступенем і слабо за другим:



$$K_1 = 6 \cdot 10^{-1};$$



Солі хромових кислот за звичайних умов є досить стійкими сполуками. У кристалічному стані виділено солі від хроматів до тетрахроматів, наприклад: калій хромат K_2CrO_4 – жовта кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 975^\circ\text{C}$), калій дихромат – оранжеві кристали ($t_{\text{пл}} = 398^\circ\text{C}$), розкладається за температури понад 500°C ; калій трихромат $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ – червоні кристали, розкладається за температури 243°C ; калій тетрахромат $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ – коричневі кристали, розкладається за температури 210°C .

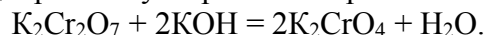
Найбільше значення мають хромати та дихромати. Розчини дихроматів виявляють слабкоокисну реакцію. Це свідчить про взаємодію іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з водою з утворенням гідрогенхроматів та їх подальшу дисоціацію:



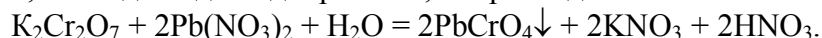
У кислому середовищі, тобто зі зростанням концентрації іонів H^+ рівновага зміщується в бік утворення вихідного дихромат-іона, в лужному середовищі, тобто зі зменшенням концентрації іонів H^+ стан рівноваги зміщується в бік утворення хромат-іонів. Отже, в кислому середовищі стійкі дихромат-іони, в лужному – хромат-іони; під дією кислот на хромати вони перетворюються на дихромати:



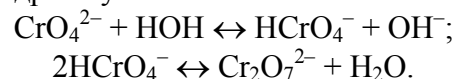
під дією лугів на дихромати утворюються хромати:



Стан рівноваги можна змістити також введенням у розчин солей, які утворюють малорозчинні хромати, добуток розчинності яких менший, ніж відповідних дихроматів, наприклад:

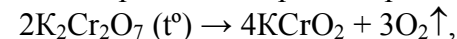


Хромати металів – це жовті кристалічні речовини, здебільшого добре розчинні у воді (за винятком BaCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ag_2CrO_4). Хромати лужних металів у водних розчинах мають слабколужну реакцію внаслідок гідролізу за схемою

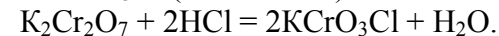


Дихромати металів – це оранжеві кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Згідно з наведеними вище рівняннями реакцій дихромат-іонів з водою їх можна розглядати як гідрогенхромати (тобто кислі солі), що втратили воду. У дихромат-іоні атоми хрому сполучені кисневим місточком.

Під час сильного нагрівання дихромати розкладаються:



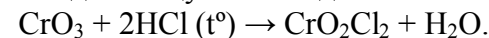
У разі змішування концентрованих розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HCl на холоді відбувається часткове заміщення атомів Оксигену в кислотному залишку дихромату на іони Cl^- й утворення оранжевих кристалів хлорохромату калію KCrO_3Cl (сіль Пеліго):



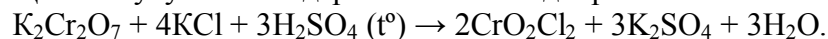
Аналогічно можна отримати солі з аніонами CrO_3F^- , CrO_3Br^- , CrO_3I^- . Водною ці солі розкладаються з утворенням вихідного дихромату.

Слід зауважити, що дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ здатний окиснювати іони галогенідів Cl^- , Br^- та I^- , але ці реакції окиснення під час охолодження відбуваються дуже повільно, тому можливе утворення галогенохромат-іонів CrO_3I^- .

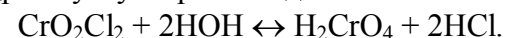
Під час нагрівання хлороводень реагує з CrO_3 , в результаті атом Оксигену в цьому оксиді заміщується на два атоми Хлору:



Цю сполуку можна одержати також із дихроматів:



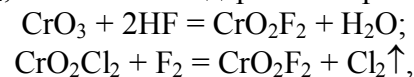
Хлористий хроміл, або хром (VI) діоксохлорид, CrO_2Cl_2 – це червона рідина ($t_{\text{кип}} = 117^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -97^\circ\text{C}$): Він нестійкий в разі освітлення та нагрівання, під дією води піддається повному і практично необоротному гідролізу з утворенням двох кислот:



Отже, цю сполуку слід вважати галогенангідридом.

Хлористий хроміл CrO_2Cl_2 є сильним окисником, окиснює сірку, фосфор та більшість органічних речовин, спричинюючи їх займання.

Аналогічні властивості виявляє і газоподібний хром (VI) діоксофторид CrO_2F_2 , який можна одержати за реакціями



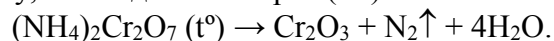
Хром (VI) фторид CrF_6 можна добути разом із CrF_5 дією фтору на металічний хром за підвищених тиску та температури. Це дуже нестійка сполука, легко розкладається, перетворюючись на CrF_5 .

Усі сполуки Хрому (VI) є досить сильними окисниками. Як окисник, Хром(VI) найчастіше перетворюється на Хром (III). Так, у разі додавання до CrO_3 спирту відбувається настільки бурхлива реакція окиснення спирту, що останній на повітрі займається.

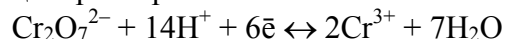
Під час нагрівання понад температуру плавлення (197 °C) CrO_3 розкладається, Cr(VI) окиснює кисень (-2):



За аналогічних умов відбувається бурхлива реакція розкладу амоній дихромату, внаслідок якої Хром(VI) окиснює Нітроген (-3):



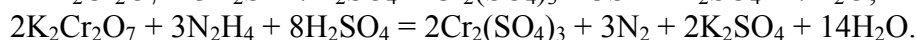
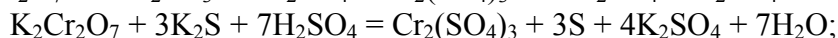
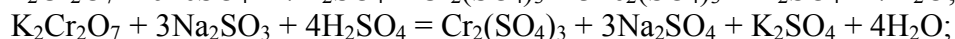
У водних розчинах окиснювальні властивості сполук Хрому (VI) великою мірою залежать від кислотності розчину і значно підсилюються в кислому середовищі. Справді, у водних розчинах у кислому середовищі перетворенню:



відповідає значення стандартного електродного потенціалу $E^0 = 1,33 \text{ В}$. На стан рівноваги між іонами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і Cr^{3+} , а отже, на значення стандартного електродного потенціалу E^0 великою мірою впливає концентрація іонів H^+ . Так, величина електродного потенціалу в разі підвищення концентрації іонів Гідрогену значно зростає:

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg((a\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot a^{14}\text{H}^+)/a\text{Cr}^{3+})$$

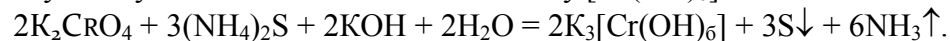
Отже, кисле середовище сприяє зниженню, а лужне – підвищенню ступеня ОКИСНЕННЯ Хрому. При цьому в кислому середовищі утворюються похідні катіонного комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, наприклад:



У нейтральному середовищі утворюється хром (III) гідроксид, наприклад:



а в лужному – похідні аніонного комплексу $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



У концентрованих хлоридній кислоті величина стандартного електродного потенціалу E^0 підвищується настільки, що, дихромати під час нагрівання окиснюють іони Cl^- :

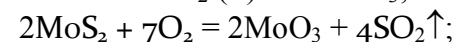
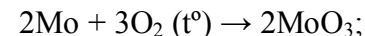


Ця реакція є зручним лабораторним способом добування хлору. Слід зауважити, що характер продуктів взаємодії $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з HCl істотно змінюється залежно від умов проведення реакції: продуктами реакції

можуть бути, як зазначалось вище, хром (III) хлорид CrCl_3 , калій хлорохромат $\text{K}_3\text{CrO}_3\text{Cl}$, хлористий хроміл CrO_2Cl_2 ,

Зі зменшенням концентрації іонів Гідрогену окиснювальні властивості Хрому (VI) значно послаблюються і в лужному середовищі Cl_2 навпаки (і навіть Br_2) легко окиснюють Cr (III) до Cr (VI) .

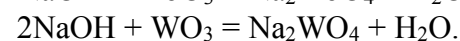
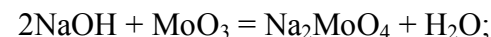
Молібден (VI) оксид MoO_3 утворюється під дією надлишку кисню на молібден під час нагрівання, його також отримують окисненням MoS_2 киснем або нітратною кислотою, термічним розкладом молібденової кислоти чи її амонійної солі, наприклад:



Вольфрам (VI) оксид WO_3 утворюється під дією надлишку кисню на металічний вольфрам, а також під час термічного розкладу вольфрамової кислоти чи її амонійної солі.

Оксиди MoO_3 і WO_3 – тверді стійкі речовини відповідно білого і жовтого кольору, плавляться за температур 715 і 1200 °C, без розкладу переходять у рідкий і навіть у газоподібний стан.

MoO_3 погано розчиняється у воді, WO_3 у воді практично не розчинний. Обидва оксиди не реагують з розбавленими розчинами кислот, але вступають у реакції з розчинами чи розплавами лугів. Із лужних розчинів кристалізуються прості або нормальні молібдати і вольфрамати:

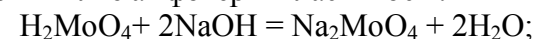


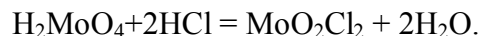
Ці солі містять тетраедричні іони MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} .

Молібдати і вольфрамати лужних металів, амонію, магнію розчинні у воді, солі майже всіх інших металів нерозчинні.

У разі додавання кислот до розчинів молібдатів та вольфраматів утворюються полімерні аніони, кінцевими продуктами взаємодії в сильноокислих розчинах є білі осад молібдатної (молібденової) та вольфраматної (вольфрамової) кислот. Склад цих кислот передають найпростіші формули $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Насправді ж ці речовини є полімерами, що містять шари з октаедрів MoO_6 або WO_6 , сполучених між собою спільними вершинами з атомів Оксигену.

Молібденова кислота досить легко розчиняється в сильних лугах і кислотах, тобто виявляє амфотерні властивості:



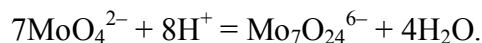


Вольфрамова кислота має меншу розчинність у воді, ніж молібденова, тому її розчинення відбувається під дією більш концентрованих розчинів лугів і кислот.

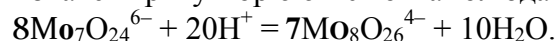
У разі додавання кислот до молібдатів або під час взаємодії лугів з надлишком MoO_3 утворюються сполуки, що містять у кислотному залишку від двох до восьми атомів Молібдену, наприклад $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Цим солям відповідають кислоти, які містять змінну кількість кислотного оксиду і води $(\text{H}_2\text{O})_x(\text{MoO}_3)_y$. Такі кислоти називають ізополікислотами, а відповідні солі – ізополімолібдатами. Складну будову мають і солі ізополівольфрамів кислот, серед яких найбільш вживаним є амоній паравольфрамат $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$.

У ряду $\text{Cr(VI)} - \text{Mo(VI)} - \text{W(VI)}$ ступінь полімеризації в оксоаніонах зростає.

Так, у не дуже концентрованих розчинах, що містять сполуки хрому (VI), практично існують тільки хромат- та дихромат-іони (CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Дослідженням водних розчинів молібдатів встановлено, що внаслідок перебігу головної реакції іонів MoO_4^{2-} з іонами H^+ утворюються гептамолібдат-іони (їх називають також парамолібдат-іонами):



За нижчих значень pH утворюються октамолібдат-іони:



Ці поліаніони можуть існувати також у частково протонованих формах. Димолібдати і тримолібдати насправді є сумішами нормальних молібдатів з гептамолібдатами.

У розчинах, що містять вольфрамат-іони, також утворюються полімерні форми в разі зниження pH середовища. Із розчинів виділено різні форми вольфраматів, склад яких відповідає загальним формулам $\text{Me}^1_2\text{O} \cdot n\text{WO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (або $\text{Me}^1_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1} \cdot m\text{H}_2\text{O}$).

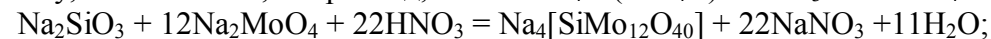
Зростання ступеня полімеризації в ряду оксоаніонів $\text{Cr(VI)} - \text{Mo(VI)} - \text{W(VI)}$ пов'язане зі зміною здатності центрального атома до гібридизації. Справді, в оксоаніонах Хрому(VI) атоми Хрому перебувають у тетраедричному оточенні атомів Оксигену, причому тетраедри (CrO_4^{2-}) можуть існувати окремо або мати спільні вершини, в яких розміщені атоми Оксигену ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$). У цих сполуках

відбувається sp-гібридизація орбіталей атома Хрому (VI), 3d-орбіталі беруть участь в утворенні π-зв'язків.

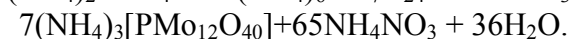
У разі переходу до Mo(VI) і W(VI) (n–1) d-орбіталі енергетично наближаються до ns- і np-орбіталей, вигіднішою стає d^2sp^3 -гібридизація та утворення октаедрів MoO_6 і WO_6 , які є структурними одиницями поліаніонів. Оскільки співвідношення $\text{Mo} : \text{O}$ (або $\text{W} : \text{O}$) в цих аніонах не перевищує 1 : 4, атоми Оксигену частково мають бути сполучені принаймні з двома атомами d-елемента, тобто утворюються місточкові атоми Оксигену, спільні вершини або ребра, що зв'язують октаедри MoO_6 чи WO_6 .

Для Mo(VI) і W(VI) характерним є також утворення гетерополікислот та їхніх солей, тобто сполук, які містять в аніоні ще й інший елемент – B, Si, P, Te та ін. Більш ніж 30 елементів здатні брати участь спільно з Mo(VI) або W(VI) в утворенні гетерополіаніонів.

Такі сполуки утворюються під час додавання кислоти до розчину, який містить, наприклад, іони MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}) та SiO_3^{2-} або PO_4^{2-} :



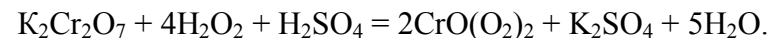
Натрій силіціє-12-молібдат



Амоній фосфо-12-молібдат

Утворення яскраво-жовтого осаду амоній фосфо-12-молібдату $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ є якісною реакцією на фосфатну кислоту та її солі. Цю реакцію використовують в аналітичній хімії для визначення наявності іонів PO_4^{3-} або фосфатної кислоти. У гетерополіаніонах може міститись 12, 11, 9, 6, 5 атомів Mo або W .

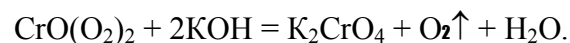
Для елементів підгрупи Хрому характерне утворення пероксидних сполук, які містять пероксидну групу $-\text{O}-\text{O}-$ або O_2^{2-} . Так, під дією гідроген пероксиду на хромати чи дихромати в кислому середовищі відбувається заміщення атомів Оксигену на пероксогрупи O_2^{2-} , внаслідок чого утворюється хром (VI) пероксид $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ синього кольору:



У водних розчинах $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ за звичайних умов не стійкий і досить швидко розкладається з утворенням у кислому середовищі солей хрому (III):



а у лужному — хромат-іонів:



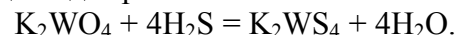
Якщо до реакційного середовища ввести діетиловий ефір, то хром (VI) пероксид $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ перейде в ефірний шар, в якому зберігається значно довше. Ефірна фаза при цьому забарвлюється в інтенсивний синій колір. Пероксидні комплекси мають форму пентагональної піраміди з атомом Оксигену у вершині:

З ефірного розчину можна виділити сполуку $2\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Реакцію утворення $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ використовують у хімічному аналізі для виявлення в розчинах сполук Хрому.

Сульфіді елементів (VI) одержано тільки для Молібдену і Вольфраму. Під час пропускання сірководню крізь розчини молібдатів (VI) і вольфраматів (VI) відбувається поступове заміщення атомів Оксигену на атоми Сульфуру. В результаті утворюється низка тіосполук, наприклад:

K_2WO_4	$\text{K}_2\text{WSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{WS}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{WS}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	K_2WS_4
Безбарвний	Жовтуватий	Жовтий	Жовтий	Оранжевий

Сумарна реакція взаємодії калій вольфрамату K_2WO_4 з сірководнем H_2S відповідає рівнянню:

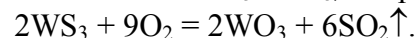


Усі наведені вище тіосоли добре розчинні у воді, тому осад під час пропускання сірководню крізь розчини вольфраматів і молібдатів не утворюється, але в разі додавання сильних кислот до розчинів тіомолібдатів чи тіовольфраматів утворюються коричневі нерозчинні сульфіді MoS_3 , WS_3 , наприклад:

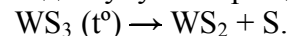


Це свідчить про те, що тіокислоти H_2MoS_4 і H_2WS_4 у вільному стані не існують.

Під час нагрівання на повітрі сульфіді MoS_3 та WS_3 перетворюються на відповідні оксиди MoO_3 і WO_3 , наприклад:



У разі нагрівання без доступу повітря ці сульфіді розкладаються:



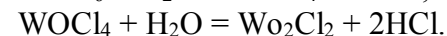
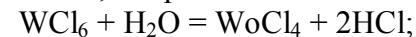
Молібден (VI) і вольфрам (VI) утворюють низку галогенідів і оксогалогенідів. Єдиною бінарною сполукою молібдену (VI) з галогенами є фторид MoF_6 , який утворюється під дією фтору на молібден. Це дуже легкоплавка і летка сполука ($t_{\text{пл}} = 17,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}$), яка є досить сильним окисником. Вона добре розчиняється в

амоніаку та лугах і дуже швидко гідролізує у воді з утворенням оксофторидів за рівнянням



Фторид вольфраму WF_6 , який утворюється під дією фтору на вольфрам, є газоподібною речовиною ($t_{\text{пл}} = 2,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 17^\circ\text{C}$). Це стійкіший за MoF_6 , але також легко вступає в реакції з водою та відновниками. Дією галогенів на вольфрам одержано також хлорид WCl_6 ($t_{\text{пл}} = 275^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 346^\circ\text{C}$) та бромід WBr_6 . Аналогічні сполуки Хрому і Молібдену відсутні.

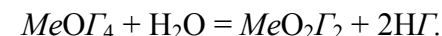
Галогеніди вольфраму (VI) швидко реагують з водою з утворенням оксогалогенідів, наприклад:



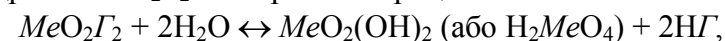
Оксохлорид молібдену MoOCl_4 – це зелені кристали ($t_{\text{пл}} = 102^\circ\text{C}$), за звичайних умов розкладається з виділенням оксотрихлориду молібдену:



MoOF_4 , WOF_4 , MoO_2Cl_2 – білі леткі речовини, WOCl_4 – червоні кристали, WO_2Cl_2 – тверда речовина, що має жовте забарвлення. Сполуки $\text{MeO}\Gamma_4$ (де Me – Mo, W) піддаються практично необоротному гідролізу:



Гідроліз $\text{MeO}_2\Gamma_2$ – оборотний процес:

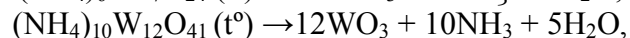


тому молібденова і вольфрамова кислоти розчиняються під дією сильних кислот.

У ряду кислот хромова – молібденова – вольфрамова зменшується розчинність, що зумовлено зростанням ступеня полімеризації в ізополіаніонах. Тенденція до зростання ступеня полімеризації зберігається і для солей цих кислот. У ряду зазначених кислот послаблюються основні властивості. Якщо хромова кислота є сильною кислотою (у разі дисоціації за першим ступенем), то молібденова і вольфрамова кислоти є амфотерними сполуками, які розчиняються (тобто утворюють розчинні сполуки) в лугах і кислотах. У зв'язку з цим зменшується здатність до гідролізу сполук $\text{MeO}_2\Gamma_2$. Наприклад, якщо хлористий хроміл CrO_2Cl_2 під дією води практично повністю перетворюється на хроматну і хлоридну кислоти, тобто є

галогенангідридом, то гідроліз MoO_2Cl_2 і WO_2Cl_2 є оборотним процесом.

Стійкість ступеня окиснення +6 у ряду Хром – Молібден – Вольфрам зростає, тому окиснювальні властивості в ряду сполук цих елементів (VI) значно послаблюються. Справді, як зазначалося вище, під час нагрівання CrO_3 утворюються Cr_2O_3 і O_2 тобто хром (VI) є окисником відносно Оксигену (–2). На відміну від цього MoO_3 і WO_3 термічно стійкі і без розкладу переходять у газоподібний стан. Фторид CrF_6 вже за температур понад -100°C розкладається на CrF_5 і F_2 (тобто Cr (VI) окиснює іони F^-), тоді як фториди MoF_6 і WF_6 є термічно стійкими сполуками. У разі термічного розкладу хромату або дихромату амонію Хром (VI) окиснює Нітроген (–3) (при цьому утворюються оксид хрому Cr_2O_3 і вільний азот), а в разі термічного розкладу молібдатів і вольфраматів амонію ступені окиснення елементів не змінюються:



тому наведені реакції використовують для добування хімічно чистих оксидів MoO_3 і WO_3 .

Дихромати в кислому середовищі здатні окиснювати іони Cl^- , Br^- , сірководень, а Молібден (VI) та Вольфрам (VI) утворюють діоксохлориди, тіосоли без зміни ступеня окиснення.

Водночас відомо достатньо прикладів, коли Мо (VI) і W (VI) є окисниками. Так, оксиди MoO_3 і WO_3 відновлюються воднем послідовно спочатку до оксидів MoO_2 і WO_2 , а потім – до металічних Мо і W. Галогеніди MoF_6 , WF_6 , MoCl_6 відновлюються воднем, алюмінієм, відповідними металами (Мо або W) до нижчих галогенідів. При цьому слід зазначити, що Мо(VI) має дещо сильніші окиснювальні властивості, ніж W(VI): сполуки Мо (VI) у кислому середовищі значно легше за W(VI) відновлюються до сполук Мо (V), оксотетрахлорид молібдену MoOCl_4 за звичайних умов розкладається на оксодихлорид MoCl_2 і Cl_2 , тоді як оксотетрахлорид вольфраму WOCl_4 є термічно стійкою сполукою.

Головне застосування хрому – це легування сталей. Сталі, які містять понад 13 % Cr, є нержавіючими. За меншого вмісту хрому сталь стає дуже твердою і міцною, тому інструментальні й жаростійкі сталі зазвичай містять хром. Сплав, що містить 30 % Cr, 5 % Al, 0,5 % Si (решта – залізо), стійкий на повітрі до температури 1300°C . Сплав

нікелю з хромом (20 % Cr) використовують для виготовлення електронагрівних приладів.

Для захисту сталі від корозії і надання виробам красивого дзеркального блиску використовують процес хромування, тобто нанесення шару хрому на поверхню виробів. Молібден і вольфрам є також цінними легуючими добавками до сталей. Вони настільки підвищують її твердість і міцність, що їх використовують для виготовлення броні та гарматних стволів. Молібден і вольфрам застосовують для виготовлення нагрівальних приладів. Трубчасті печі з молібденовою обмоткою в безкисневому середовищі здатні підтримувати температуру 1400°C , а з вольфрамовим нагрівником – 2500°C . Карбіди WC і MoC дуже тверді, їх добавляють до інструментальних сталей. Сплав WC з кобальтом, виготовлений методом порошкової металургії (побідит), є надтвердим сплавом, що за твердістю наближається до алмазу. Цей сплав використовують для виготовлення різальних інструментів.

Дедалі більшого практичного значення набувають композиційні матеріали, наприклад кермети (кераміка + метал), зокрема матеріал, що містить 72 % Cr і 28 % Al_2O_3 . Широко застосовують сполуки Хрому, Молібдену і Вольфраму. Дихромат калію використовують як окисник в органічних синтезах і хімічному аналізі. Оксид хрому CrO_3 використовують для добування чистого хрому, а також як компонент самотвердіючих формувальних сумішей з технічними лігносульфонатами в ливарному виробництві. Дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ застосовують як протраву перед нанесенням барвників на тканини, галун $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – при дубленні шкіри. Солі хрому (II) використовують як відновники в газовому аналізі, а також при кубовому фарбуванні. Оксид хрому (III) і деякі нерозчинні хромати застосовують під час виготовлення пігментів для лаків і фарб. Багато сполук Хрому, Молібдену і Вольфраму використовують як каталізатори. Сульфід молібдену MoS_2 є дуже важливим напівпровідниковим матеріалом, крім того, його застосовують як тверде мастило для рухомих електричних контактів, а також деталей, що працюють за підвищених температур.

Контрольні питання та задачі

1. Найпоширенішою рудою хрому є хромистий залізняк FeCr_2O_4 . Обчисліть процентний вміст домішок у руді, якщо з 1 т її виплавляють 240 кг ферохрому з вмістом 65%.

2. При відновленні хрому з Cr_2O_3 алюмотермічним способом до оксиду, щоб енергійніше відбувалася реакція, додають певну кількість багатшої на кисень сполуки хрому – хромату калію K_2CrO_4 . Напишіть рівняння реакції відновлення алюмінієм цієї сполуки, подавши її продукти реакції у вигляді окремих оксидів, і вкажіть, що в цій реакції буде шлаком (утворюється замість алюмінію). Складіть сумарне рівняння реакції.

3. Назвіть перераховані сполуки хрому: Cr_2O_3 , CrCl_3 , CrN , $[\text{Cr}(\text{OH})_5\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Які ступені окиснення проявляє в них хром? Що відбуватиметься, якщо на кожну з цих сполук подіяти розчином натрій гідроксиду?

4. Напишіть рівняння реакції взаємодії вольфрама: з гарячою сумішшю плавикової і азотної кислот, з лугами в присутності окисників при сплавленні.

5. Допишіть рівняння реакцій: $\text{CrSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; $\text{CrCl}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow$; $\text{CrSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow$

d-ЕЛЕМЕНТИ VII ГРУПИ

До d-елементів VII групи належать Манган Mn, Технецій Tc та Реній Re. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по 7 електронів: електронна конфігурація валентних під рівнів атомів в основному стані $(n-1)d^5ns^2$. Найнижчий характерний ступінь окиснення +2 виникає, коли атом віддає два ns-електрони з останнього енергетичного рівня, далі в міру віддавання $(n-1)d$ -електронів ступінь їх окиснення поступово зростає до +7. Як і в підгрупах інших d-елементів, з підвищенням номера періоду стійкість вищих ступенів окиснення елементів зростає. Для Мангану найстійкішими ступенями окиснення є +2, +4 та +7. Відомі також менш стійкі сполуки, що відповідають ступеням його окиснення +3, +5, +6.

Великий вплив на стійкість сполук Мангану у розчинах має кислотність розчину: в кислому середовищі стійкий нижчий (+2), у нейтральному – проміжний (+4), а в лужному – вищий (+6 ; +7) ступені окиснення. Для Технецію і Ренію найхарактернішим є вищий ступінь окиснення +7, а стійкість ступенів окиснення +5 і +6 значно зростає порівняно з Манганом. У найвищому ступені окиснення +7 елементи підгрупи мангану виявляють певну аналогію з елементами головної підгрупи, особливо з Хлором. Слід зазначити, що елементи підгрупи Мангану утворюють також. сполуки, в яких ступені їх окиснення

формально дорівнюють 0 та +1. Деякі характеристики елементів підгрупи мангану наведено в табл. 14.

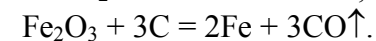
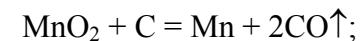
Таблиця 14 - Характеристики елементів підгрупи мангану

Показник	Mn	Tc	Re
Порядковий номер	25	43	75
Відносна атомна маса	54,9381	98,918	186,22
Радіус атома, пм	130	136	137
Радіус іона Me^{7+} , пм	46	56	56
Вміст у земній корі, % (мол.)	0,03	–	$8,0 \cdot 10^{-9}$

Реній, як і попередні d-елементи VI періоду, зазнає наслідків ефекту f-стиснення, що пояснює близькість атомних радіусів Tc і Re, тому Технецій за властивостями значно ближчий до Ренію, ніж до Мангану. Манган є відносно поширеним елементом у земній корі. Технецій у земній корі практично відсутній, оскільки він є радіоактивним, період напіврозпаду найшвидшого нукліда ^{99}Tc становить $2,2 \cdot 10^5$ років. Тому його сліди виявлено в незначній кількості лише в уранових рудах (10^{-10} г на 1 т руди). Реній є дуже рідкісним елементом.

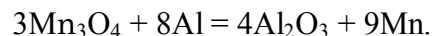
Найважливішими рудами Мангану є MnO_2 і Mn_3O_4 . Крім того, для добування мангану використовують інші мінерали: $m\text{MnO} \cdot n\text{MnO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Mn_2O_3 , MnCO_3 , $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ та ін. Реній є домішкою в молібденіті (0,05-21 г на 1 т руди), в деяких інших мінералах (сульфідах міді, колумбіті, цирконатах та ін.). Наявність Ренію в молібденіті пояснюють ізоморфізмом MoS_2 і ReS_2 .

Манган здебільшого використовують як легуючу добавку до чавунів і сталей, тому більшу частину металічного мангану добувають у вигляді його сплаву із залізом – феро- мангану (70–80 % Mn). Для цього суміш манганових і залізних руд відновлюють вуглецем (коксом) в електричних печах:



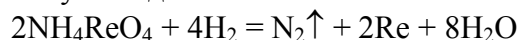
Металічний манган (з домішками карбідів, силіцидів та ін.) добувають також відновленням піролюзиту вуглецем або силіцієм за високих температур в електричних печах.

Найчистіший манган добувають електролізом розчину MnSO_4 з добавлянням $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Процес ведуть з анодом зі свинцю і катодами з нержавіючої сталі або титану. Манган (разом з воднем) виділяється на катоді. Невеликі кількості менш чистого мангану можна добути алюмінотермічним методом:



Технецій (нуклід ^{99}Tc) є одним із продуктів радіоактивного поділу ядер урану (6,2 % загальної маси продуктів ланцюгової реакції поділу ядер урану). Після хімічної переробки відпрацьованого ядерного палива технецій виділяють у вигляді сульфиду Tc_2S_7 . Металічний технецій добувають дією водню на Tc_2S_7 за температури 1100°C або осадженням на катоді під час електролізу водних розчинів сполук технецію.

Головним джерелом ренію є молібденові руди. Під час випалювання молібденових концентратів реній у вигляді леткого оксиду Re_2O_7 концентрується в пилоочисних апаратах. В результаті хімічної переробки пилу, що містить Re_2O_7 , добувають NH_4ReO_4 . Внаслідок відновлення цієї сполуки воднем



одержують порошок ренію, який методом порошкової металургії перетворюють на метал.

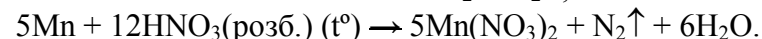
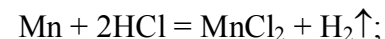
Манган, технецій, реній – сріблясто-сірі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали. Реній серед металів за тугоплавкістю поступається лише вольфраму. Дуже чистий манган є досить пластичним металом, але за наявності домішок стає крихким. Кристалічні ґратки металічних технецію і ренію побудовані за типом щільної гексагональної упаковки.

Деякі властивості мангану, технецію і ренію подано в табл. 15.

Таблиця 15- Фізичні властивості елементів підгрупи мангану

Властивість	Mn	Tc	Re
Густина, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Температура плавлення, °C	1245	2200	3190
Температура кипіння, °C	2150	—	5630
Твердість (за шкалою Мооса)	5-6	—	7,4
Електропровідність (Hg – 1)	5,5	—	3
E^0 , В	-1,18 (Mn^{2+}/Mn)	0,47 (TcO_4^-/Tc)	0,37 (ReO_4^-/Re)

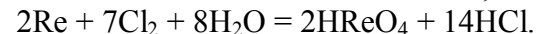
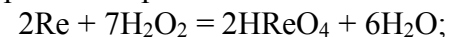
У ряду $\text{Mn} - \text{Tc} - \text{Re}$ хімічна активність елементів значно послаблюється. Манган є сильним відновником, активним металом, у ряду електрохімічних потенціалів розміщений до водню, і навіть до цинку. При цьому його хімічні властивості значною мірою залежать від ступеня чистоти, оскільки навіть незначна кількість домішок істотно змінює його реакційну здатність. Він швидко реагує із хлоридною і розбавленим розчином сульфатної кислоти з витісненням водню і повільно – з нітратною кислотою, що зумовлено утворенням на поверхні металу захисної оксидної плівки. В усіх випадках утворюються солі Мангану (II):



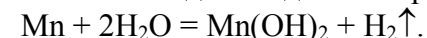
Технецій і реній не витісняють водень з кислот, розчиняються в кислотах-окисниках, які переводять ці зметали в найстійкіший ступінь окиснення +7, наприклад:



Реній, на відміну від мангану і технецію, здатний також під час нагрівання розчинятися в концентрованому розчині гідроген пероксиду (пергідролі) та хлорній або бромній воді:



Чистий металічний манган не реагує з водою за кімнатної температури, але повільно взаємодіє з водяною парою:



Реній за нормальних умов стійкий проти дії води.

Хімічну поведінку мангану і ренію ілюструють наведені нижче таблиці:

Манган	Нагрівання	з водою $\rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$
		з киснем $\rightarrow \text{MnO}, \text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Mn}_3\text{O}_4$
		із фтором $\rightarrow \text{MnF}_2$ і MnF_3
		із Cl_2 або $\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2$
		з Br_2 або $\text{HBr} \rightarrow \text{MnBr}_2$
		із $\text{S}, \frac{1}{4}\text{P}, \text{C} \rightarrow \text{MnS}, \text{MnS}_2, \text{Mn}_3\text{N}_2, \text{MnP}_2, \text{MnP}, \text{Mn}_3\text{C}$
		$3\text{NH}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{N}_2$
		із CO або $\text{CO}_2 \rightarrow \text{MnO}$
		із $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{Mn}_3\text{C}$
		з розбавленими розчинами $\text{HCl}, \text{HNO}_3 \rightarrow \text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4$

		з розплавом $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KMnO}_4$
	Кімнатна температура	у вологому повітрі $\rightarrow \text{HReO}_4$ з $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HReO}_4$
	Нагрівання	на повітрі або з киснем $\rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7, \text{ReO}_2$
		із $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2 \rightarrow \text{ReF}_6, \text{ReCl}_6, \text{ReCl}_5, \text{Re}_3\text{Cl}_9, \text{Re}_3\text{Br}_9$
		з $\text{P}, \text{As}, \text{Si}, \text{Ge} \rightarrow \text{Re}_2\text{P}, \text{ReP}, \text{ReP}_2, \text{ReP}_3, \text{Re}_3\text{As}_7, \text{ReSi}_2, \text{ReSi}, \text{Re}_3\text{Si}, \text{ReGe}_2$
		з концентрованими $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4 \rightarrow \text{HReO}_4$
		з пергідролем, хлорною (бромною) водою $\rightarrow \text{HReO}_4$
		з окисно-лужним розплавом $\rightarrow$ метаперренати

Під час нагрівання ці метали реагують з багатьма неметалами, причому склад продуктів взаємодії змінюється у зв'язку зі зростанням стійкості вищих ступенів окиснення від Мангану до Ренію. Так, під дією фтору утворюються MnF_2 (або MnF_3) і ReF_6 , під дією хлору – MnCl_2 і ReCl_5 (або ReCl_6), під дією кисню – Mn_3O_4 і Re_2O_7 . Бром та йод легко переводять манган у MnBr_2 і MnI_2 , реній з бромом утворює ReBr_5 , а з йодом не реагує. У разі нагрівання до температури 1200°C манган згоряє в азоті з утворенням Mn_3N_2 ; менш активний реній з азотом не реагує. Обидва метали вступають у реакцію із сіркою й утворюють MnS (або MnS_2) і ReS_2 . Манган під час нагрівання активно реагує також з вуглецем, силіцієм, фосфором, бором. З воднем елементи підгрупи Мангану не реагують.

Формально ступінь окиснення 0 Манган, Технецій і Реній мають у сполуках з металічним зв'язком, (боридах, карбідах, силіцидах, нітридах, фосфідах) та карбонілах.

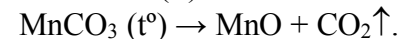
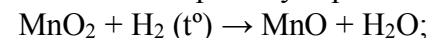
Сполуки з металічним зв'язком мають досить складну будову. Співвідношення елементів у цих сполуках може змінюватися в широких межах. Так, Манган залежно від температури і співвідношення реагентів з вуглецем утворює карбіди Mn_3C , Mn_{23}C_6 , Mn_7C_3 , з азотом – нітриди Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 , з фосфором – фосфіди Mn_2P , MnP .

Сполуки цих елементів з карбон (II) оксидом – карбоніли мають склад $\text{Me}_2(\text{CO})_{10}$ (де Me – Mn, Tc, Re). Карбоніл $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ – жовта кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 154^\circ\text{C}$), яка є біядерним комплексом, де реалізується зв'язок між атомами Мангану. Крім того, кожний атом Мангану сполучений з п'ятьма молекулами CO. Карбоніли є діамагнітними сполуками. Для пояснення природи хімічного зв'язку в цих сполуках можна вважати, що у Мангану та його аналогів усі

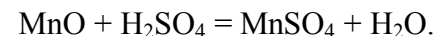
валентні електрони перебувають на d-підрівні (d^7). Хімічні зв'язки $\text{Me}-\text{CO}$ в карбонілах металів включають σ - та π -зв'язки. σ -Зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільних орбіталей атома металу та електронних пар Карбону молекул CO. π -зв'язок виникає за дативним механізмом за рахунок вільних розпушувальних π -орбіталей молекул CO та d-електронів металу. Непарні d-електрони кожного атома металу беруть участь в утворенні зв'язку $\text{Me}-\text{Me}$.

Ступінь окиснення +2 є характерним для Мангану. Відомо багато сполук Мангану (II): оксид, гідроксид, солі, комплексні сполуки. Значно менш стійкими і нечисленними є сполуки Технецію (II) і Ренію (II).

Манган (II) оксид можна добути відновленням MnO_2 воднем або термічним розкладом MnCO_3 в інертному середовищі:

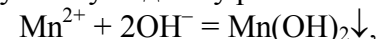


Манган (II) оксид MnO – це кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 1780^\circ\text{C}$) зеленого кольору, має змінний склад ($\text{MnO}_{1,1-1,13}$) і напівпровідникові властивості. Він не реагує з водою, але легко вступає в реакції з кислотами, виявляючи основні властивості:

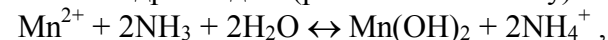


З лугами MnO практично не взаємодіє.

Манган (II) гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ добувають за реакціями обміну солей Мангану (II) з лугами у водному розчині:



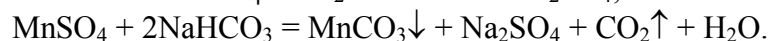
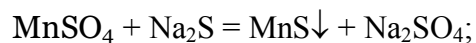
де він утворюється у вигляді білого осаду. Добувати $\text{Mn}(\text{OH})_2$ слід у середовищі інертного газу (Ar , Ne тощо), оскільки ця речовина швидко окиснюється киснем, внаслідок чого набуває коричневого кольору. Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ має основні властивості, трохи розчинний у воді ($\text{ДР} \approx 10^{-13}$) і надає розчину помітної лужної реакції, тому реакція солей Мангану (II) з амоній гідроксидом (розчином амоніаку) є оборотною:



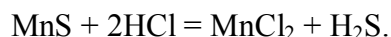
і в розчинах, що містять надлишок солей амонію, осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не утворюється.

Солі Мангану (II) добувають дією кислот на оксиди MnO , MnO_2 , гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ або карбонат MnCO_3 . З водних розчинів під час кристалізації солей Мангану (II) виділяються кристалогідрати, наприклад $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, які найчастіше мають світло-рожеве забарвлення.

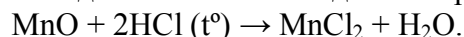
Нерозчинними солями Мангану (II) є сульфід MnS , фторид MnF_2 , карбонат MnCO_3 і фосфат $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Їх можна добути за реакціями обміну:



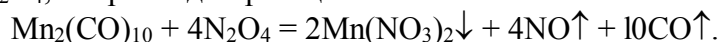
Сульфід MnS має рожеве забарвлення і відносно велике значення добутку розчинності ($\text{ДР} \approx 10^{-15}$), тому досить легко розчиняється в сильних кислотах:



Безводний сульфат MnSO_4 можна добути під час нагрівання кристалогідрату. Ця сіль є досить стійкою і розкладається за температури понад 850°C ($t_{\text{пл}} = 700^\circ\text{C}$). Водночас у разі нагрівання кристалогідратів галогенідів мангану (II) внаслідок гідролізу утворюються основні солі, тому безводні галогеніди добувають дією газоподібних галогеноводнів $\text{H}\text{Г}$ на MnO під час нагрівання, наприклад:

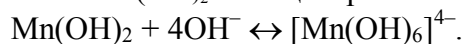


Безводний нітрат $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ також не можна добути нагріванням відповідного кристалогідрату. Зазвичай його синтезують у середовищі рідкого N_2O_4 , наприклад за реакцією:



Манган (II) утворює низку комплексних сполук, але їх стійкість набагато менша порівняно з комплексами інших іонів d-елементів IV періоду ($\text{Fe}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$). Причина полягає в тому, що на d-підрівні атома Mn (II) містяться п'ять неспарених електронів ($3d^5$). Більшість комплексів Мангану (II) залишаються високоспіновими, і тому енергія стабілізації в полі лігандів дорівнює нулю. Найчастіше Mn (II) утворює октаедричні комплекси. Так, у водних розчинах існує блідо-рожевий акваіон $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Такий самий аквакомплекс міститься в кристалогідратах, наприклад $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. У кристалогідратах з меншим вмістом води, наприклад $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, крім молекул води координуються також аніони.

Гідроксокомплекси Mn (II) дуже нестійкі. Вони утворюються під час тривалого нагрівання $\text{Mn}(\text{OH})_2$ з концентрованими лугами:



Виділено гідроксокомплекси $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ (червоного кольору) та деякі інші. У водних розчинах вони повністю розкладаються. Під дією амоніаку на безводні солі Мангану (II)

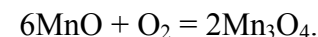
утворюються аміачні комплекси, наприклад $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$. Водною вони руйнуються:



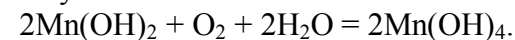
Серед октаедричних комплексних сполук низькоспіновими є сполуки з ціанід-іоном, наприклад $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Вони легко окиснюються на повітрі, віддаючи електрони з d_{γ} -орбіталей, що мають підвищену енергію.

Манган (II) утворює також низку тетраедричних комплексних сполук. Це – сполуки з галогенід-іонами, наприклад $\text{K}_2[\text{MnF}_4]$, $\text{K}_2[\text{MnCl}_4]$. На відміну від октаедричних вони мають інтенсивне жовто-зелене забарвлення. У водних розчинах ці комплексні сполуки повністю розкладаються.

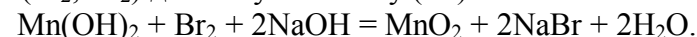
Для всіх сполук Мангану (II) характерні відновні властивості. Так, під час прожарювання на повітрі MnO перетворюється на Mn_3O_4 , який можна розглядати як змішаний оксид, що містить:



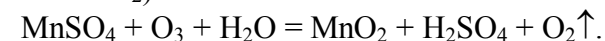
Як уже зазначалося, гідроксид мангану $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окиснюється киснем за звичайних умов:



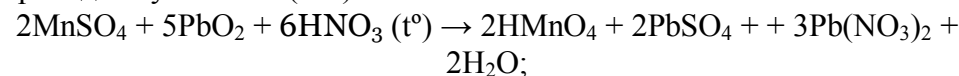
Формула $\text{Mn}(\text{OH})_4$ для позначення складу продукту реакції є умовною, оскільки він має змінний склад $(\text{MnO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$. Проміжними продуктами окиснення є сполуки мангану (III), втім числі $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ у лужному середовищі миттєво окиснюється галогенами (Cl_2 , Br_2) до сполук мангану (IV):

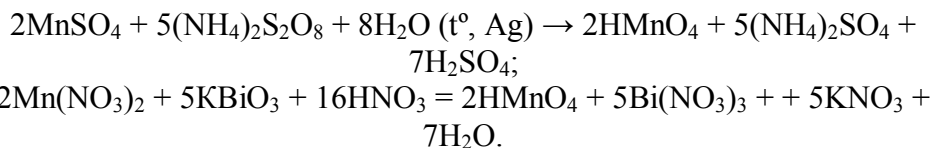


У кислому і нейтральному середовищах солі Мангану (II) стійкі проти дії таких окисників як галоген (Cl_2 , Br_2) і кисень, але окиснюються сильнішими окисниками. Так, під дією озону на розчини солей Мангану (II) утворюється чорно-коричневий гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ (або гідратований MnO_2):

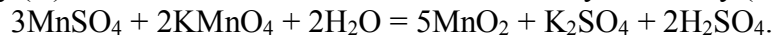


Ця реакція є якісною реакцією на наявність озону в газових сумішах. У кислому середовищі Манган (II) під дією сильних окисників переходить у Манган (VII):





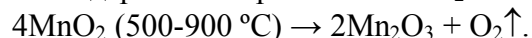
У слабкокислому, нейтральному або лужному середовищі солі Мангану (II) окиснюються аніоном MnO_4^- до сполук мангану (IV):



Сполуки Мангану (II) можна одержати відновленням сполук Мангану з вищими ступенями окиснення як у кислих розчинах, так і в твердому стані.

Сполуки Мангану (III) і Ренію (III) дуже нестійкі, особливо у водних розчинах. Так, сполуки Mn (III) легко відновлюються до Mn (II) або диспропорціують на Mn (II) і Mn (IV); Re (III), навпаки, є відновником і переходить у вищі ступені окиснення.

Манган (III) оксид трапляється в природі у вигляді мінералу брауніту, його можна одержати нагріванням MnO_2 :



Гідратований оксид мангану (III) (умовно $\text{Mn}(\text{OH})_3$) є проміжним продуктом окиснення $\text{Mn}(\text{OH})_2$ киснем.

Найстійкіша сполука мангану з киснем Mn_3O_4 містить Mn (II) і Mn (III) ($\text{Mn}^{+2}\text{Mn}^{+3}_2\text{O}_4$). Вона має невпорядковану структуру шпінелі. Її можна добути нагріванням Mn_2O_3 до температури понад 900°C :

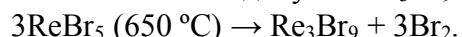


або нагріванням на повітрі більшості сполук мангану.

Оксид мангану Mn_2O_3 і гідроксид мангану $\text{Mn}(\text{OH})_3$ мають буре, а змішаний оксид мангану Mn_3O_4 – темно-коричневе забарвлення. У водних розчинах солі Mn (III) розкладаються;



Стойкішими є ціанідні комплекси Mn (III), які утворюються під час окиснення ціанокомплексів мангану (II). Ці комплекси містять аніони $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Серед сполук технецію (III) і ренію (III) найбільше значення мають галогеніди. Синтезовано сполуки ренію $\text{Re}_3\Gamma_9$ (де Γ – Cl^- , Br^- , I^-). Так, Re_3Cl_9 утворюється під час термічного розкладу ReCl_5 у середовищі азоту, аналогічно можна добути і Re_3Br_9 :

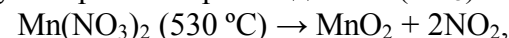


Сполуки $\text{Re}_3\Gamma_9$ є термічно досить стійкими. Галогеніди ренію $\text{Re}_3\Gamma_9$ розчиняються у воді, внаслідок їх гідролізу в лужних водних

розчинах утворюється гідратований оксид ренію (III) $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, який легко окиснюється до $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Ступінь окиснення +4 є досить стійким для елементів підгрупи Мангану, хоча саме сполук мангану (IV) відомо дуже небагато. Парадокс полягає в тому, що манган (IV) оксид MnO_2 є дуже стійкою і нерозчинною сполукою. Саме MnO_2 (або його гідратована форма) найчастіше утворюється під час окиснення мангану (II) або відновлення мангану (VI) і мангану (VII) у середовищі, близькому до нейтрального. Інші сполуки мангану (IV) менш стійкі і досить легко переходять у MnO_2 .

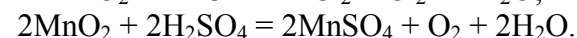
Оксид MnO_2 поширений у природі, з нього складається мінерал піролюзит, що є головним джерелом видобування мангану. Чистий MnO_2 можна добути термічним розкладом $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:



або відновленням калій перманганату в нейтральному середовищі.

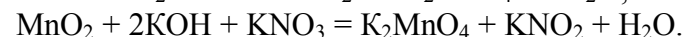
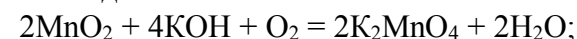
MnO_2 – це амфотерний оксид, але його і кислотні, і основні властивості виражені слабо, відповідні солі мангану (IV) дуже нестійкі. Так, під час сплавляння MnO_2 з оксидами лужноземельних металів утворюються сполуки складу $\text{MeO} \cdot \text{MnO}_2$, $2\text{MeO} \cdot \text{MnO}_2$ та ін. Під дією KMnO_4 на MnSO_4 у середовищі сульфатної кислоти утворюється сульфат $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, який у воді повністю гідролізує з утворенням $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Яскравіше виражені окисно-відновні властивості MnO_2 . Справді, під дією кислот він виконує роль окисника:



Манган (IV) є окисником також у наведених вище реакціях термічного розкладу MnO_2 або його взаємодії з воднем.

Під час сплавляння з лугами за наявності окисників MnO_2 виявляє властивості відновника:



Реакції за участю MnO_2 мають велике практичне значення, їх досить широко застосовують для добування солей мангану (II), манганатів, перманганатів, газоподібних хлору, кисню тощо в лабораторних умовах.

Фторид мангану MnF_4 у твердому стані не виділено; він утворюється у водному розчині внаслідок розчинення MnO_2 в

концентрованої фторидної (плавикової) кислоти. Комплексні сполуки $Me_2[Mn\Gamma_6]$ (де $\Gamma - F^-, Cl^-$) утворюються під час відновлення $KMnO_4$ ефіром у середовищі концентрованої хлоридної або фторидної кислот. Для ренію (IV) одержано: оксид ReO_2 , сульфід ReS_2 , галогеніди ReF_4 , комплексні галогеніди $Me_2[Re\Gamma_6]$ (де $\Gamma - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) та низку інших комплексних сполук.

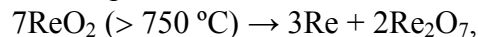
Оксид ренію ReO_2 можна добути термічним розкладом NH_4ReO_4 :



або нагріванням суміші Re_2O_7 і Re :

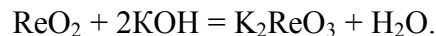


Аналогічно можна добути також оксид технецію (IV). У разі сильного нагрівання ReO_2 розкладається:

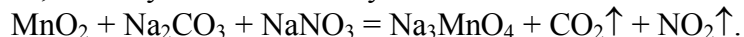


а в міру зниження температури ця реакція відбувається у зворотному напрямку, тобто є оборотною. Кислотно-основні властивості ReO_2 виражені дуже слабо. Солі Re (IV) і Tc (IV), як і Mn (IV), дуже нестійкі.

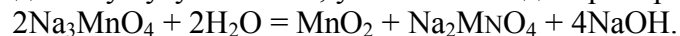
Під час нагрівання ReO_2 з лугами в газовому середовищі, що не містить кисню (або інших окисників), утворюються коричневі ренати (IV), наприклад:



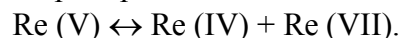
Ступінь окиснення +5 є мало характерним для елементів підгрупи Мангану. Для Мангану відомі лише солі гіпоманганати Me_3MnO_4 . Так, під час сплавляння MnO_2 з содою та селітрою на повітрі з'являється характерне блакитне забарвлення, спричинене наявністю іона MnO_4^{3-} , в якому Манган має ступінь окиснення +5:



Сіль $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$ існує в розчинах тільки на холоді і за наявності надлишку лугу. В інших, умовах легко диспропорціює:



Ширше представлені сполуки Технецію(V) і Ренію(V). Так, для Ренію (V) відомі галогеніди $Re\Gamma_5$ (де $\Gamma - Cl^-, Br^-, I^-$), оксофторид $ReOF_3$, оксогалогенідні комплекси $Me_1[ReO\Gamma_4]$, $Me_2[ReO\Gamma_5]$ і численні комплексні сполуки, особливо з третинними фосфінами (арсінами, стибінами). Сполуки $Re(V)$ стійкі в сильноокисному середовищі, в нейтральному легко диспропорціюють:



Сполуки Мангану (VI) існують тільки у формі солей – манганатів, які містять іони MnO_4^{2-} і мають темно-зелене забарвлення.

Ці солі добувають окисненням MnO_2 в лужному середовищі за наведеними вище реакціями. Манганати також утворюються під час термічного розкладу перманганатів або внаслідок відновлення перманганатів у лужному середовищі.

У водних розчинах манганати можуть існувати тільки в сильнолужному середовищі. У разі розчинення манганатів у воді вони диспропорціюють з утворенням стійкіших сполук мангану (IV) і мангану (VII):

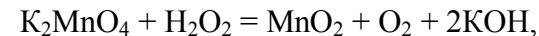


Ця реакція є оборотною, підвищення концентрації лугу стабілізує іон MnO_4^{2-} і, навпаки, у кислому середовищі сполуки $Mn(VI)$ повністю розкладаються:

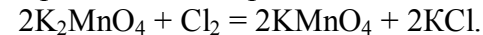


Саме тому манганатна (манганиста) кислота H_2MnO_4 існує лише у водному розчині і не одержана у вільному стані. Не одержаний також її ангідрид MnO_3 .

Манганати мають досить сильні окиснювальні властивості, наприклад:



але під дією сильніших окисників вони здатні виявляти відновні властивості і перетворюватись на перманганати:



У промисловості для одержання перманганатів використовують електрохімічне окиснення манганатів на аноді.

Набагато різноманітнішими є сполуки технецію (VI) і ренію (VI). Зокрема, одержано оксиди TcO_3 , ReO_3 , фториди TcF_6 , ReF_6 , хлориди $TcCl_6$, $ReCl_6$, солі (наприклад, K_2ReO_4), оксогалогеніди (наприклад, $ReO\Gamma_4$, де $\Gamma - F^-, Cl^-, Br^-$) і комплексні сполуки ($K[ReOF_5]$, $K_2[ReF_8]$, $Rb_2[ReOCl_6]$, $K_2[Re(CN)_8]$). У розчинах сполуки $Re(VI)$ диспропорціюють подібно до сполук мангану (VI).

Зелені ренати утворюються внаслідок сплавляння ReO_2 (або Re) з лугами за наявності окисників, але ренати $Me_2^1ReO_4$ є проміжними продуктами в цих системах. Кінцевими продуктами реакції є сполуки ренію (VII). Водною ренати повністю розкладаються:



Ренати нестійкі і в лужних розчинах, оскільки під дією кисню повітря швидко переходять у перренати, тобто для ренатів характерні відновні властивості. Ренатна (ренієвата) кислота H_2ReO_4 існує лише у

водному розчині. Її добувають відновленням розчину перренатної (ренієвої) кислоти HReO_4 воднем у момент виділення. Водний розчин ренієватої кислоти має червонувато-жовтий колір. Ця кислота є дуже нестійкою внаслідок здатності ренію (VI) до диспропорціювання.

Фторид ренію ReF_6 і хлорид ренію ReCl_6 утворюються внаслідок безпосередньої взаємодії відповідного галогену з ренієм (ReCl_6 утворюється в суміші з ReCl_5). ReF_6 – сполука блідо-жовтого кольору ($t_{\text{пл}} = 18,7\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 48\text{ }^\circ\text{C}$), яка складається з октаедричних молекул і є надзвичайно реакційноздатною, водою повністю розкладається:



Фторид ренію ReF_6 відновлюється до ReF_4 : воднем за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$, карбон(II) оксидом за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$ або металічним ренієм за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$. За вищої температури він може відновлювались до металічного ренію.

Хлорид ренію ReCl_6 – це легкоплавка сполука зеленкувато-коричневого кольору ($t_{\text{пл}} = 22\text{ }^\circ\text{C}$), яка розкладається водою аналогічно фториду ренію ReF_6 . Також легкоплавкими, є зеленкувато-коричневий оксохлорид ренію ReOCl_4 ($t_{\text{пл}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$) і блакитний оксобромід ренію ReOBr_4 . Всі ці сполуки повністю розкладаються водою.

Ступінь окиснення +7 є досить характерним для Мангану, а для Технецію і Ренію – це найстійкіший ступінь окиснення, тобто в ряду $\text{Mn} - \text{Tc} - \text{Re}$ стійкість цього ступеня окиснення зростає.

Найбільше практичне значення серед сполук мангану (VII) має калій перманганат KMnO_4 . Для його добування, як уже зазначалося, використовують анодне окиснення манганат-іона MnO_4^- у лужному середовищі. Калій перманганат також добувають електролітичним окисненням на аноді феромангану в лужному середовищі (KOH). При цьому на аноді утворюються KMnO_4 і нерозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який відокремлюють фільтруванням.

У разі додавання до кристалічного KMnO_4 концентрованої сульфатної кислоти (з масовою часткою H_2SO_4 90%) та охолодження утворюється мангановий ангідрид Mn_2O_7 у вигляді темно-зеленої олійстої рідини:



Оксид мангану Mn_2O_7 кристалізується за температури $5,9\text{ }^\circ\text{C}$. Це дуже нестійка речовина, під час незначного нагрівання розкладається:



При ударі або нагріванні до температури $95\text{ }^\circ\text{C}$ Mn_2O_7 розкладається з вибухом за реакцією

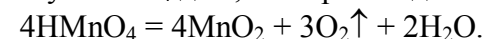


Мангановий ангідрид Mn_2O_7 – надзвичайно сильний окисник. У разі додавання до нього багатьох органічних речовин (спиртів, ефіру тощо) реакції відбуваються настільки бурхливо, що органічні речовини займаються.

Під час розчинення манганового ангідриду Mn_2O_7 у воді утворюється перманганатна (манганова) кислота:

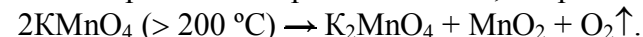


Манганова кислота – одна з найсильніших кислот, у розчинах майже повністю дисоціює на іони. Іон MnO_4^- має інтенсивне червоно-фіолетове забарвлення. Таке саме забарвлення мають розчини манганової кислоти та її солі. Ця кислота існує тільки у розчинах, коли її концентрація не перевищує 20 % (мас.). У разі спроби підвищити концентрацію розчину HMnO_4 далі, вона розкладається:

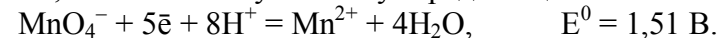


Така сама реакція відбувається із часом і в більш розбавлених розчинах манганової кислоти.

Стойкішими є солі манганової кислоти – перманганати, які можна виділити у вигляді темно-фіолетових, майже чорних кристалів. Під час нагрівання перманганати розкладаються, наприклад:



У кислому середовищі Манган відновлюється до ступеня окиснення +2, який стійкий у кислому середовищі:



Сполуки Мангану (VII) є сильними; окисниками, причому в реакціях розкладу таких сполук, як Mn_2O_7 , HMnO_4 , KMnO_4 , Манган (VII) є окисником стосовно Оксигену (-2). У водних розчинах окиснювальні властивості іона MnO_4^- великою мірою залежать від кислотності середовища.

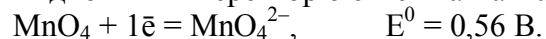
У разі зміни концентрації іонів H^+ значення потенціалу змінюється згідно з формулою Нернста:

$$E = E^0 + 0,059/5 (\lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]/[\text{Mn}^{2+}]))$$

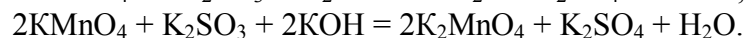
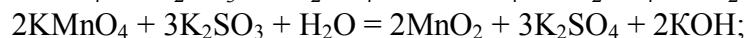
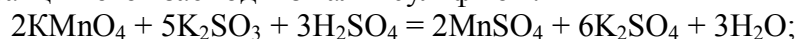
У нейтральному середовищі (а також у слабкокислому чи слабколужному) Манган відновлюється до MnO_2 :



Значення електродного потенціалу за $\text{pH}=7$ і концентрації іонів MnO_4^- , що дорівнює 1 моль/л, становить 1,003 В. Подальше зменшення потенціалу відбувається в сильнолужному середовищі, де іони MnO_4^- під дією багатьох відновників перетворюються на манганат-іони:



Прикладами утворення різних форм Мангану в разі відновлення іонів MnO_4^- в кислому, нейтральному і лужному середовищах можуть бути реакції його взаємодії із калій сульфідом:

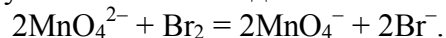


Послаблення окиснювальних властивостей перманганатів у міру зростання pH середовища ілюструє їх відношення до галогенід-іонів (Cl^- , Br^- , I^-).

У кислому середовищі перманганати здатні окиснювати всі ці іони, в тім числі Cl^- :

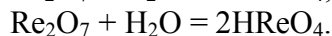


у нейтральному середовищі відбувається окиснення тільки іонів I^- (але не Cl^- і Br^-), а в лужному – навпаки, вже Cl_2 і Br_2 здатні окиснити Манган з нижчих ступенів окиснення до + 7:



Калій перманганат часто використовують як сильний і швидкодіючий окисник. У разі переходу від Мангану (VII) до Технецію (VII) і Ренію (VII) стійкість сполук значно зростає, а окиснювальні властивості послаблюються. Так, ангідриди Tc_2O_7 і Re_2O_7 утворюються під час безпосередньої взаємодії відповідних металів з киснем (за температури 400-500 °С). Їх можна також добути випаровуванням розчинів, що містять технецієву HTcO_4 або ренієву HReO_4 кислоти. Обидва оксиди є досить стійкими сполуками: під час нагрівання вони без розкладу переходять спочатку в рідкий, а потім – у газоподібний стан.

Ангідриди Tc_2O_7 і Re_2O_7 дуже гігроскопічні речовини, вони легко розчиняються у воді, реагують з водою з утворенням розчинів пертехнатної (технецієвої) і перренатної (ренієвої) кислот:

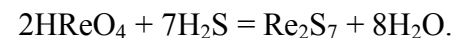


Розчини цих кислот можна також одержати дією нітратної кислоти на відповідні метали.

Ренієва кислота на відміну від манганової безбарвна, її солі (перренати), що містять іон ReO_4^- , також безбарвні (якщо не забарвлений катіон). Ренієва кислота існує тільки в розчинах, при спробі виділити її з розчинів розкладається з утворенням Re_2O_7 . Солі технецієвої та ренієвої кислот термічно стійкі. Під час нагрівання пертехнати та перренати лужних металів, на відміну від перманганатів, плавляться без розкладу.

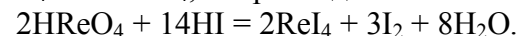
Технецієва і ренієва кислоти є сильними, хоча в ряду $\text{HMnO}_4 - \text{HTcO}_4 - \text{HReO}_4$ сила кислот дещо зменшується, як і в інших рядах, подібних за складом оксигеновмісних кислот у головних і побічних підгрупах періодичної системи.

У зв'язку зі зростанням стійкості ступеня окиснення + 7 у ряду $\text{Mn} - \text{Tc} - \text{Re}$ окиснювальні властивості відповідних сполук дещо зменшуються. Це виявляється, по-перше, у підвищенні термічної стійкості в ряду оксидів $\text{Mn}_2\text{O}_7 - \text{Tc}_2\text{O}_7 - \text{Re}_2\text{O}_7$, солей $\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 - \text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4 - \text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$. Технецієва HTcO_4 і ренієва HReO_4 кислоти не окиснюють сірководень. На відміну від манганової кислоти HMnO_4 вони вступають у реакцію обміну з утворенням сульфідів Tc_2S_7 і Re_2S_7 , наприклад:



Сульфіди Tc_2S_7 і Re_2S_7 – тверді сполуки чорного кольору, не розчинні у воді і розбавлених розчинах кислот. Під час термічного розкладу Tc_2S_7 та Re_2S_7 або під час їх відновлення воднем утворюються відповідно TcS_2 і ReS_2 . У цих реакціях Tc (VII) і Re (VII) виявляють окиснювальні властивості.

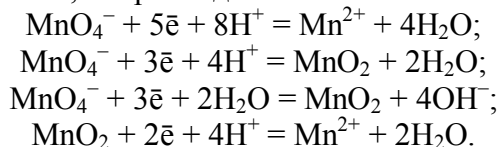
Крім того, Tc (VII) і Re (VII) є окисниками у наведених вище реакціях відновлення Tc_2O_7 , Re_2O_7 , NH_4TcO_4 і NH_4ReO_4 воднем, внаслідок чого утворюються металічні технецій і реній; під час термічного розкладу NH_4TcO_4 і NH_4ReO_4 утворюються TcO_2 і ReO_2 або в реакції HI з HTcO_4 чи HReO_4 , наприклад:



Властивості відомих гідроксидів елементів підгрупи Мангану наведено нижче (формули гідроксидів, які не виділено у вільному стані, подано в дужках).

Вплив кислотності середовища на стійкість ступенів окиснення Мангану пов'язаний зі зміною кислотно-основних властивостей його оксидів і гідроксидів. В міру зростання ступеня окиснення Мангану основні властивості його оксидів, як і оксидів інших елементів підгрупи,

послаблюються, а кислотні – посилюються. Так, оксиди MnO і Mn_2O_3 мають основні властивості, MnO_2 – амфотерні, а Mn_2O_7 – кислотні. Під час розчинення у кислотах MnO утворює солі мангану (II), у розчині існує гідратований іон $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а в лужному середовищі він перетворюється на нерозчинний $\text{Mn}(\text{OH})_2$, який швидко окиснюється на повітрі. Тобто іон $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ може існувати тільки в кислих розчинах. Навпаки, мангановий ангідрид Mn_2O_7 реагує з лугами і перетворюється на перманганати, в розчинах яких міститься аніон MnO_4^- , що є найстійкішим: у лужному середовищі (хоча може існувати і в кислих, і в нейтральних розчинах). Сполукам мангану (VI) відповідають манганати, іон MnO_4^{2-} може існувати тільки в лужному середовищі. У станах рівноваги між катіонними формами низьких ступенів окиснення Мангану, нейтральною сполукою Мангану (IV) MnO_2 та аніонними формами сполук Мангану з високими ступенями окиснення беруть участь іони H^+ або OH^- , наприклад:



У цих реакціях підвищення концентрації іонів H^+ спричинює зміщення стану рівноваг у бік утворення сполук Мангану з низькими ступенями окиснення, підвищення концентрації іонів OH^- – у бік утворення сполук Мангану з високими ступенями окиснення. Відповідним чином змінюються і значення стандартних електродних потенціалів згідно з рівнянням Нернста. Все це пояснює той факт, що в кислому середовищі стійкими є низькі ступені окиснення, а в лужному – високі ступені окиснення Мангану.

Це положення можна перенести на більшість рівноваг у водних розчинах за участю різних елементів. Відмінність окисно-відновних властивостей сполук Мангану і Ренію пов'язана зі значно більшою стійкістю для Ренію ступеня окиснення +7. Тому в лужному середовищі всі сполуки Ренію, навіть Ренію (VI), легко окиснюються до Ренію (VII). Реній (VII) у кислому середовищі може виявляти окиснювальні властивості, але не в такій мірі, як Манган (VII).

Порівнюючи властивості сполук елементів підгруп Мангану і галогенів (Cl, Br, I), які розміщені в VII групі, можна дійти висновку, що аналогія спостерігається тільки для сполук, де ці елементи мають ступінь окиснення +7. Аналогічний склад і подібні властивості мають

Cl_2O_7 і Mn_2O_7 , HClO_4 і HMnO_4 , KClO_4 і KMnO_4 , $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ і $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$ та ін.

Найбільше значення серед d-елементів VII групи має манган. Його у великих кількостях застосовують як добавку до сталі, чим поліпшують її властивості. Манган міцніше зв'язує Сульфур, ніж Ферум (для MnS ΔG^0 становить -218 кДж/моль, для FeS -101 кДж/моль), тому Сульфур сполучається з Манганом у MnS , який не розчиняється у рідкій сталі і переходить у шлак. Тим самим вдається запобігти утворенню кристалів ферум сульфїду, які розміщуються між кристалами заліза і значно зменшують міцність сталі. Манган, що залишається в сталі, значно підвищує її міцність. Крім Сульфору манган зв'язує інші небажані домішки в сталі (Оксиген, Нітроген та ін.). Вміст мангану в сталях зазвичай становить 0,3–14 %. Манганові сталі застосовують у тому разі, коли потрібна підвищена стійкість виробів проти ударів і стирання. У техніці також застосовують багато інших сплавів мангану. Зі сплавів алюмінію з манганом виготовляють дуже сильні магніти. Електричний опір сплаву манганіну (12 % Mn, 3 % Ni, 85 % Cu) майже не залежить від температури, тому його застосовують для виготовлення деяких вимірювальних приладів.

Манган (IV) оксид MnO_2 широко застосовують як окисник у хімічних джерелах струму. Перманганат калію KMnO_4 використовують як окисник в органічних синтезах, аналітичній хімії, медицині. Сполуки Мангану входять до складу ряду каталізаторів. Наприклад, сполуки Мангану прискорюють висихання олійних фарб, тобто окиснення їх киснем повітря. Сполуки Технецію мають властивості інгібіторів, але застосуванню технецію перешкоджає його помітна радіоактивність. Реній має дуже цінні властивості: тугоплавкість, високу механічну міцність, корозійну стійкість, однак застосування ренію поки що обмежується його високою вартістю. Реній застосовують у приладобудуванні, радіоелектронній техніці, а також як каталізатор низьки хімічних процесів.

Контрольні питання та задачі

1. Дайте загальну характеристику d-елементів VII групи періодичної системи на основі електронної будови їх атомів. Як змінюється стійкість високих і низьких ступенів окиснення від мангану до ренію і як це відображається на властивостях сполук?
2. Складіть рівняння добування марганцю алюмотермічним способом з MnO_2 та Mn_2O_3

3. У водному розчині між MnSO_4 та KMnO_4 можлива реакція оборотного диспропорціонування. Яка сполука марганцю буде продуктом реакції і за якою зовнішньою ознакою її можна виявити?

4. Обчисліть масу KMnO_4 в розчинах по 100 мл, якщо для першого з них $C(\text{KMnO}_4)=0,1$ моль/л;

для другого $C(1/5\text{KMnO}_4)=0,1$ моль/л.

5. Скільки калійної селітри потрібно для добування KMnO_4 із технічного MnO_2 масою 4,35 кг з 12 % вмістом домішок?

d-ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ

До d-елементів VIII групи належать Ферум Fe, Кобальт Co, Нікол Ni, Рутеній Ru, Родій Rh, Паладій Pd, Осмій Os, Іридій Ir, Платина Pt. В атомах трьох d-елементів VIII групи – Феруму Fe, Рутенію Ru та Осмію Os на валентних $(n-1)d$ - і ns-підрівнях розташовано по вісім електронів, в атомах наступних у періодичній системі елементів – відповідно Кобальту Co, Родію Rh та Іридію Ir на валентних підрівнях розташовано по дев'ять електронів, а в атомах Ніколу Ni, Паладію Pd і Платини Pt – по десять електронів. У багатьох з цих елементів простежується "провалювання" ns-електронів на $(n-1)d$ -підрівень. Заповнення електронами валентних підрівнів атомів і характерні ступені окиснення цих елементів наведено нижче:

Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення	Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення	Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення
Fe	$3d^6 4s^2$	+2, +3, +6	Co	$3d^7 4s^2$	+2, +3	Ni	$3d^8 4s^2$	+2, +3
Ru	$4d^7 5s^1$	+4, +6, +8	Rh	$4d^8 5s^1$	+3	Pd	$4d^1 5s^0$	+2, +4
Os	$5d^6 6s^2$	+4, +6, +8	Ir	$5d^7 6s^2$	+3, +4	Pt	$5d^9 6s^1$	+2, +4

У стовпчиках цих елементів зі зростанням номера періоду спостерігається закономірне зростання стійкості вищих ступенів окиснення, як і в інших підгрупах d-елементів. Водночас зі зростанням числа валентних електронів, тобто в рядах Fe–Co–Ni, Ru–Rh–Pd, Os–Ir–Pt, характерні ступені окиснення не зростають, а, навпаки, зменшуються. Це можна пояснити тим, що в таких рядах число неспарених електронів на d-підрівнях атомів елементів зменшується. Крім того, у зв'язку зі зростанням заряду ядра атома енергія притягання d-електронів до ядра збільшується. В результаті здатність атомів віддавати d-електрони зменшується.

Для ряду елементів. Fe – Co – Ni, незважаючи на різне число електронів на d-підрівні їхніх атомів, спостерігається значна подібність властивостей, особливо у ступенях окиснення 0 і +2. Так, у простих речовин близькі температури плавлення і кипіння, величини стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги $\text{Me}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Me}$, також простежується аналогія складу багатьох сполук, які утворюються під дією на ці метали неметалів, кислот. Саме тому ці елементи належать до одного сімейства – сімейства Феруму, а Кобальт і Нікол – до цієї самої групи, що й Ферум, тобто до VIII групи.

При цьому слід зазначити, що для цих елементів простежується значна відмінність властивостей сполук зі ступенем окиснення +3, стійкість якого значно зменшується в ряду Ферум – Кобальт – Нікол. Так, якщо для Феруму (III) відомі досить стійкі оксид, гідроксид, солі, комплексні сполуки, то сполуки Ніколу (III) представлені практично тільки одним гідроксидом.

Шість елементів – Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt утворюють сімейство платинових металів. Ці елементи в природі (у "платиновому розсипу") трапляються в суміші. Всі вони є рідкісними елементами, їх молярна частка у земній корі становить 10^{-8} – 10^{-7} %. Крім того, вони мають низку подібних властивостей, зокрема, є благородними металами, мають високу каталітичну активність, а також здатні до утворення стійких і різноманітних комплексних сполук. Всі елементи сімейства платинових металів належать до VIII групи.

Сімейство Феруму

Молярні частки Феруму, Кобальту і Ніколу в земній корі становлять відповідно 2,0, $1,5 \cdot 10^{-3}$ і $3,0 \cdot 10^{-3}$ %. Більша частина Феруму міститься в різних силікатах, але добування його з цих руд економічно не вигідне. Промислове значення для добування заліза мають руди, які містять оксиди або гідратовані оксиди заліза: магнітний залізняк Fe_3O_4 (магнетит), червоний залізняк Fe_2O_3 (гематит), бурий залізняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (лимоніт). Значні кількості заліза містяться в мінералах сидериті FeCO_3 і піриті FeS_2 . Останній є сировиною для добування сульфатної кислоти, а для добування заліза його не використовують внаслідок значного вмісту Сульфур, який значно погіршує механічні властивості сплавів заліза.

Найважливіші мінерали Кобальту і Ніколу містять їх сполуки із Сульфуром та Арсеном: кобальтин (кобальтовий блиск) CoAsS , кобальт-пентландит $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, залізо-нікелевий колчедан $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$,

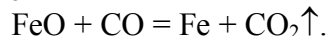
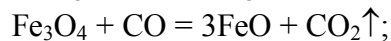
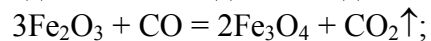
нікелін NiAs та ін. Ці мінерали зазвичай містяться в поліметалічних рудах у суміші зі сполуками Феруму, Купруму та інших металів.

У промисловості у великих кількостях добувають сплави заліза – чавун і сталь. За обсягами виробництва металічне залізо майже в 15 разів переважає всі інші метали разом узяті. Питання виробництва чавуну і сталі є предметом спеціальної галузі – чорної металургії, тому лише коротко розглянемо хімічні процеси, що лежать в основі добування чавуну і сталі.

Переважне застосування в промисловості має сталь – сплав заліза, в якому масова частка вуглецю не перевищує 2 % (зазвичай до 1 %). Найчастіше сталь добувають у два етапи: спочатку в доменній печі виплавляють чавун – сплав заліза, що містить 3-4 % вуглецю, потім з нього одержують сталь, видаляючи надлишок вуглецю, деякі шкідливі домішки і додаючи легуючі компоненти. Для добування сталі із чавуну застосовують різні способи: конверторний, мартенівський, електрометалургійний.

Чавун добувають у доменних печах, футерованих вогнетривкою цеглою. Ці печі заввишки до 30 м, внутрішній діаметр їх становить близько 12 м. Верхню половину доменної печі називають шахтою, яка закінчується вгорі колошником – отвором, що закривається рухомою воронкою – колошниковим затвором. Найширшу частину печі називають розпаром, а нижню частину – горном. Крізь спеціальні отвори у горні (фурми) в піч вдувають гаряче повітря або кисень.

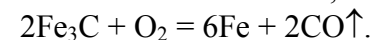
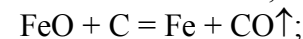
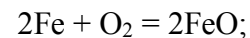
У доменну піч завантажують шихту, тобто суміш, яка містить руду, кокс і флюс (вапняк CaCO_3). Протитечею подають нагріте до температури 800 °C повітря (або повітря, збагачене киснем). Головна складова частина коксу – вуглець реагує з киснем повітря з утворенням CO_2 , який далі вступає в реакцію з коксом і перетворюється на CO. Останній поступово відновлює оксиди заліза до металу:



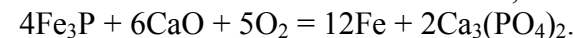
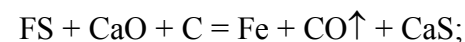
Внаслідок перебігу цих реакцій утворюється губчасте залізо, яке плавиться в зоні горіння коксу. Силіцій, манган, фосфор і деякі інші елементи, що містяться в шихті, відновлюються вуглецем і розчиняються в рідкому залізі. Залізо частково реагує з неметалами з утворенням сполук Fe_3C , Fe_3Si , Fe_3P , FeS та ін. Кальцій карбонат розкладається на CO_2 та кальцій оксид, який реагує із SiO_2 та іншими

кислотними (або амфотерними) оксидами, що як домішки містяться в компонентах шихти. Ці сполуки утворюють шлак. Рідкий шлак і рідкий чавун не змішуються між собою і легко розділяються завдяки різній густині.

Під час добування сталі конверторним способом, як окисник застосовують кисень повітря (повітря часто збагачують киснем). Для реалізації цього способу використовують спеціальний конвертор – велику металеву посудину, яка може повертатися навколо горизонтальної осі та має у дні низку отворів, крізь які можна нагнати повітря. Після завантаження в конвертор потрібної порції рідкого чавуну (безпосередньо з доменної печі) крізь метал пропускають струмінь повітря. Під час продування повітря крізь розплавлений чавун відбуваються такі процеси:



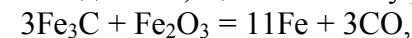
Окиснюються і видаляються також такі шкідливі домішки, як фосфор і сірка. Видаленню цих елементів сприяє додавання CaO за томасівським способом:



Шлак, що утворюється (томасшлак), утилізують, подрібнюють і використовують як фосфорне добриво.

У разі інтенсивного вигорання в чавуні вуглецю, силіцію та мангану (а також частини самого заліза) спостерігається великий конус полум'я над отвором конвертора. Після закінчення процесу (про що свідчить зміна зовнішнього вигляду полум'я), конвертор нахилиють і розплавлене залізо виливають.

У разі добування сталі у мартенівських печах до чавуну додають металевий брухт, легуючі добавки і високоякісну руду. Необхідної для плавлення металу температури досягають спалюванням горючих газів у надлишку повітря над розплавленим металом. Окисником вуглецю та шкідливих домішок є оксид заліза, що міститься у руді:



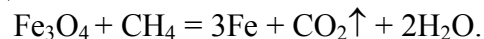
Горючий газ та повітря, що подаються до мартенівської печі, спочатку нагрівають у теплообмінних камерах. Далі вони змішуються і згоряють над шихтою або розплавленим металом, причому гази внаслідок згорання нагрівають теплообмінні камери, розміщені в правій

частині мартенівської печі. Після того як ці камери достатньо нагріються, потік газів змінюють на зворотний. Залежно від характеру домішок, що містяться у чавуні, футеровку поду мартенівської печі роблять "кислою" або "основною".

Перевагою конверторного способу добування сталі є його висока швидкість (процес перетворення чавуну на сталь закінчується за 10–15 хв., за мартенівським способом – за кілька годин). Крім того, в разі застосування конверторного способу не витрачається паливо. Обмеження використання конверторного способу зумовлені тим, що чавун має містити чітко визначену кількість компонентів (Si та ін.), під час окиснення яких може виділятися кількість теплоти, достатня для підтримання необхідної температури в конверторі; крім того, у конверторному процесі не повністю видаляється сірка, тому у вихідному чавуні вміст сірки не повинен перевищувати 0,05 %. Мартенівський спосіб дає змогу переробляти металевий брухт, при цьому маса сталі, що виплавляється, більша за масу вихідного чавуну; завдяки значній тривалості мартенівського способу можна точно регулювати склад сталі.

Нині система переробки залізних руд через стадію доменного процесу визнана застарілою. Все більше підприємств у всьому світі поступово орієнтуються на одержання заліза з руд прямим відновленням. І хоча про повну та безумовну відмову від використання доменного процесу нині не йдеться, проте нові доменні печі ніде в світі вже не будують.

Для реалізації прямого відновлення заліза із залізної руди та незначної кількості коксу готують залізорудні окотки, які далі в спеціальних печах обробляють повітрям, що містить домішки газоподібних відновників: природного газу (переважно CH_4), водяного газу ($\text{CO} + \text{H}_2$), водню:

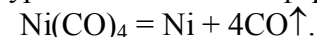


Відновлені окотки переплавляють в електропечах і відразу, обминаючи чавун, одержують товарне залізо. Метод прямого відновлення порівняно з доменним процесом значно менш вибагливий: він дає змогу використовувати низькосортну сировину (бідні за вмістом заліза руди, піритові недогарки, шлаки заводів з виплавляння міді тощо). Витрати на устаткування для цього методу також порівняно невеликі.

Для добування чистого заліза його оксид, що утворюється внаслідок термічного розкладу оксигеновмісних сполук Феруму (нітрату, карбонату та ін.), відновлюють воднем; використовують також реакцію термічного розкладу карбонілу феруму.

Добування кобальту і нікелю з поліметалічних руд – складний технологічний процес. Труднощі зумовлені невеликим вмістом цих елементів у руді, необхідністю їх відокремлення від інших металів, що містяться у руді (найчастіше – це Ферум і Купрум), значною подібністю властивостей Кобальту і Ніколу, що утруднює їх розділення. Послідовність операцій змінюється залежно від складу руди. На останньому етапі до розчину, що містить суміш солей Кобальту і Ніколу, додають хлорне вапно. Першим окиснюється Кобальт, який утворює осад кобальт (III) гідроксиду $\text{Co}(\text{OH})_3$ (точніше $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). У наступних порціях осаду в разі додавання надлишку хлорного вапна утворюється аналогічна сполука Ніколу. Кобальт і Нікол відновлюють з їхніх оксидів вуглецем в електропечах. Далі кобальт і нікель очищають електролізом (електроліт – водні розчини CoSO_4 або NiSO_4 з добавками).

Для добування нікелю застосовують також карбонільну технологію. Для цього дрібнодисперсний продукт, що містить суміш оксидів металів, виділених із поліметалічних руд, обробляють карбон (II) оксидом за температури близько 200°C і тиску 7-20 МПа. Метали відновлюються з оксидів, далі нікель перетворюється на леткий карбоніл $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Мідь карбонілу не утворює, а карбоніли феруму і кобальту $\text{Fe}(\text{CO})_5$ і $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ значно менш леткі, ніж карбоніл ніколу. Карбоніл ніколу очищують ректифікацією, потім піддають розкладу нагріванням до температури 200°C за атмосферного тиску:



За цим способом добувають нікель високого ступеня чистоти (до 99,99 %), який не потребує очищення електролізом.

Залізо, кобальт і нікель – сріблясто-білі тверді компактні метали, стійкі на повітрі до температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$ завдяки утворенню на їхній поверхні захисних оксидних плівок. У дрібнодисперсному стані ці метали пірофорні (тобто здатні в дуже подрібненому стані самозайматися на повітрі). Залізо, кобальт і нікель мають феромагнітні властивості. Феромагнетизм та антиферомагнетизм визначаються взаємним "магнітним спряженням" атомів, яке зумовлене міжатомними зв'язками, що проходять крізь всю кристалічну ґратку. Феромагнетизм

спостерігається в разі, коли існують міжатомні зв'язки з паралельною орієнтацією електронних спінів (на відміну від звичайних зв'язків). Якщо ж крізь весь кристал простягаються міжатомні зв'язки з антипаралельними спінами, то спостерігається явище антиферомагнетизму.

Феромагнетизм розглядають як особливий випадок парамагнетизму в речовинах з однаковим напрямком елементарних магнітників, що спричинено особливо сильним молекулярним полем. Таке молекулярне поле утворюється внаслідок квантово-механічного резонансу між електронами металу, які вільно рухаються. Теоретично було доведено, що в особливих випадках за не дуже високих температур для певних груп електронів стабільною може виявитися і паралельна орієнтація спінів. Саме така ситуація і спостерігається у феромагнітних металах та сплавах. Було встановлено також, що феромагнетизм спостерігається для металів, атоми яких мають незавершені підрівні зі значеннями орбітального квантового числа 2 або 3, для яких середні міжатомні відстані у кристалічній ґратці значно більші порівняно з розмірами названих оболонок. Подібні умови реалізуються для Fe, Co, Ni та деяких рідкісноземельних металів. Деякі характеристики заліза, кобальту і нікелю наведено в табл. 16.

Таблиця 16 - Фізичні властивості елементів підгрупи заліза

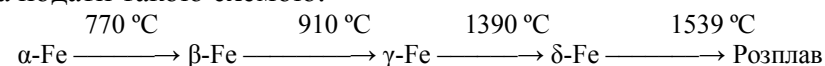
Властивість	Fe	Co	Ni
Густина, г/см ³	7,87	8,90	8,91
Температура плавлення, °C	1539	1492	1455
Температура кипіння, °C	3250	3185	3075
Радіус атома, пм	126	125	124
Твердість (за шкалою Мооса)	4-5	5,5	5
Електропровідність (Hg = 1)	9,6	16,6	15,3
E^0 , В ($Me^{2+} + 2e^- = Me$)	-0,44	-0,29	-0,25

Деяке зменшення радіусів атомів у ряду Fe – Co – Ni пояснюють ефектом d-стиснення, тобто зростанням енергії притягання зовнішніх ps-електронів атомів до ядра, заряд якого збільшується від +26 у Fe до +28 у Ni. Цей ефект лише частково компенсується екрануючою дією 3d-електронів, число яких зростає від шести у Феруму і до восьми – у Ніколу. Зростаюча енергія притягання зовнішніх електронів до ядра є причиною деякого послаблення відновних властивостей металів.

Зменшення температур плавлення в ряду Fe – Co – Ni зумовлене зростанням сили притягання 3d-електронів до ядра, внаслідок чого вони беруть меншу участь у металічному зв'язку.

За звичайних умов залізо має кубічну об'ємноцентровану ґратку, а кобальт і нікель – щільну гексагональну. Цим значною мірою пояснюють те, що залізо має меншу густину, ніж кобальт і нікель. На властивості заліза, кобальту і нікелю сильно впливають добавки інших елементів, а також термічна і механічна обробка металів. Так, технічно чисте залізо (армко-залізо), яке містить до 0,16 % домішок, має надзвичайну пластичність і високу корозійну стійкість.

Металічному залізу відповідають чотири алотропні модифікації. За температур, нижчих за 770 °C, стійким є α -Fe, що має об'ємноцентровану ґратку і феромагнітні властивості. За температури 770 °C α -Fe переходить у β -Fe. При цьому зникають феромагнітні властивості заліза, метал стає парамагнітним (цю температуру називають точкою Кюрі), але кристалічна структура не змінюється. За температури 910 °C об'ємноцентрована кубічна кристалічна ґратка перетворюється на гранецентровану кубічну, а метал залишається парамагнітним – утворюється γ -залізо. За температури 1390 °C відбувається чергове поліморфне перетворення й утворюється δ -Fe з об'ємноцентрованою кристалічною ґраткою. Таке залізо існує до температури плавлення (1539 °C). Поліморфні перетворення заліза можна подати такою схемою:



α -Fe, β -Fe і δ -Fe мають однакові структури, але дещо різні параметри ґратки, що пов'язано з тепловим розширенням заліза (довжини грані куба α -Fe, β -Fe і δ -Fe становлять відповідно 286, 290 і 293 пм). Важливо, що вуглець великою мірою розчиняється в γ -залізі. У насиченому твердому розчині вуглецю в γ -Fe масова частка вуглецю дорівнює 1,7 % (молярна частка – 7,4 %). Цю тверду фазу називають аустенітом. У кристалічній ґратці аустеніту атоми Карбону розміщені в центрі куба і посередині кожного ребра, атоми Феруму – у вершинах куба і в центрах граней. Навпаки, в α -залізі вуглець практично не розчинний. У рідкому залізі масова частка вуглецю може досягати 4 %.

Під час кристалізації сплавів, що містять менш ніж 1,7 % (мас.) вуглецю (сталь), спочатку утворюється аустеніт. У разі подальшого повільного охолодження γ -залізо перетворюється на α -залізо, в якому

вуглець не розчинний. Внаслідок виділення вуглецю утворюється суміш α -Fe і графіту, яку називають феритом. Внаслідок швидкого охолодження вуглець виділяється у вигляді карбіду заліза Fe_3C (цементиту). За низьких температур Fe_3C нестійкий, але за умов швидкого охолодження він не встигає розкластися, оскільки швидкість його розкладу стає незначною.

Якщо сталь охолоджувати дуже швидко, то γ -Fe перетворюється на α -Fe, але вуглець виділитися не встигає. Утворюється пересичений твердий розчин вуглецю в α -залізі, який називають мартенситом. Мартенсит дуже твердий, але крихкий. Щоб надати сталі потрібних властивостей, її нагрівають до певної температури, частина мартенситу перетворюється на в'язкий ферит. Залежно від температури і тривалості термічної обробки співвідношення між твердим мартенситом і в'язким феритом змінюється, що істотно впливає на властивості сталі. Крім розглянутих фаз у системі Fe–C можуть утворитись евтектична суміш аустеніту і цементиту, яку називають ледебуритом, а також перліт – суміш фериту і цементиту.

На властивості сталі великий вплив чинять легуючі добавки. Так, якщо додати до сталі невеликі кількості Mn, Ni, Cr, W, то під час повільного охолодження кристалізуватиметься не перліт, а мартенсит, твердість сталі зростає. За більшого вмісту деяких з цих металів (наприклад, нікелю) кристалічна структура γ -Fe (а отже, й аустеніту) зберігається, і за низьких температур сталь залишається твердою у широкому діапазоні температур.

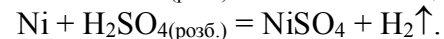
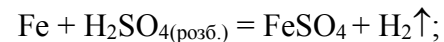
Залізо, кобальт і нікель – метали середньої активності, їх активність дещо зменшується в ряду від заліза до нікелю. Склад продуктів реакції цих металів з окисниками здебільшого змінюється в зв'язку зі зменшенням стійкості ступеня окиснення +3 від заліза до нікелю. Так, під дією кисню на залізо утворюється ряд фаз, склад яких послідовно наближається до FeO , Fe_3O_4 (змішаний оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) і Fe_2O_3 , кобальт у разі надлишку кисню утворює Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$), а нікель окиснюється тільки до NiO .

Під дією галогенів (F_2 , Cl_2 , Br_2) залізо утворює галогеніди заліза (III) FeF_3 . Під дією йоду залізо утворює сполуку, що містить залізо (II) і залізо (III): Fe_3I_8 , або $\text{FeI}_2 \cdot 2\text{FeI}_3$. На відміну від цього, кобальт і нікель під дією галогенів переходять у ступінь окиснення +2 з утворенням солей CoF_2 і NiF_2 . Лише під дією фтору на кобальт у разі надлишку галогену і нагрівання продуктом реакції є CoF_3 . Нікель досить стійкий

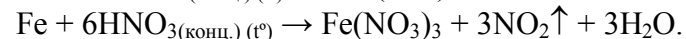
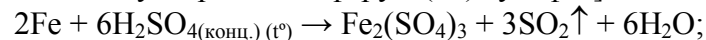
проти дії фтору, оскільки плівка NiF_2 , яка утворюється на поверхні, захищає метал від подальшого окиснення за не дуже високих температур, тому нікель застосовують для виготовлення обладнання (в тім числі й анодів) та добування фтору.

Під час взаємодії із сіркою всі три метали утворюють сульфід MeS . Вони також реагують з азотом, фосфором, вуглецем, силіцієм, бором з утворенням сполук з металічним зв'язком, склад яких залежить від співвідношення реагентів і температури. Такі сполуки, як Fe_3C , Fe_4N , Fe_3P , Fe_3Si , майже завжди містяться в чавуні й сталі і значною мірою впливають на їхні властивості. Водень під час нагрівання розчиняється у металічному залізі, кобальті й нікелі; найбільші кількості водню вбирає нікель, але сполук певного складу при цьому не утворює. Розчинність водню в цих металах має велике значення в разі використання їх як каталізаторів у реакціях за участю водню.

Всі ці метали за підвищеного тиску і нагрівання реагують з карбон (II) оксидом з утворенням карбонілів $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ і $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Залізу, кобальту і нікелю в стані їхніх рівноваг з відповідними іонами Me^{2+} відповідають негативні електродні потенціали, тому вони витісняють водень із сильних кислот. У результаті реакцій утворюються солі металів (II):

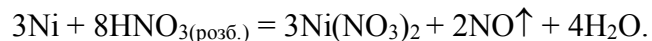


Реакції заліза в реакціях з кислотами відбуваються швидше, ніж менш активних кобальту і нікелю. Під дією на залізо концентрованих сульфатної або нітратної кислот на поверхні металу утворюється щільна оксидна плівка, метал пасивується, реакція заліза з цими кислотами за звичайних умов не відбувається, тому концентровані H_2SO_4 і HNO_3 можна перевозити в залізних цистернах. У разі значного нагрівання залізо реагує з цими кислотами, які є достатньо сильними окисниками, щоб перевести ферум у ступінь окиснення +3 [під дією концентрованої сульфатної кислоти утворюються ферум (III) сульфат]:



Під дією розбавленого розчину нітратної кислоти також утворюється ферум (III) нітрат. Оскільки залізо – метал середньої активності, продуктами взаємодії є всі можливі продукти відновлення Нітрогену: NO_2 , NO , N_2O , N_2 та NH_4NO_3 , співвідношення яких змінюється залежно від концентрації HNO_3 .

У ряду Fe–Co–Ni стійкість проти дії нітратної кислоти зменшується. Слід зазначити, що на відміну від заліза під дією кислот-окисників кобальт і нікель окиснюються тільки до ступеня окиснення +2:



У вологому повітрі технічне залізо піддається корозії, внаслідок чого на його поверхні утворюється іржа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Кобальт і особливо нікель значно стійкіші проти корозії ніж залізо.

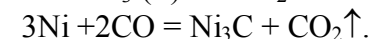
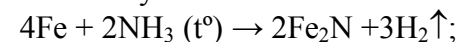
Такі неметали, як азот, фосфор, вуглець, силіцій, бор можуть розчинятися в рідких і твердих залізі, кобальті, нікелі з утворенням твердих розчинів вкорінення. За певних співвідношень Fe, Co, Ni і цих неметалів тверді фази набувають впорядкованої структури. Їх розглядають як індивідуальні хімічні сполуки з металічним зв'язком.

Хімічну поведінку заліза, кобальту і нікелю ілюструють наведені нижче таблиці:

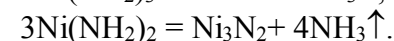
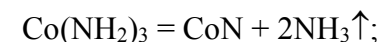
Залізо	Кімнатна температура	з киснем у вологому повітрі $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		з паром йоду $\rightarrow \text{Fe}_3\text{I}_8$
		з розбавленими розчинами кислот HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Нагрівання	з водяною паром $\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
		з киснем $\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
		із хлором Fe_2Cl_6
		з паром бромом $\rightarrow \text{Fe}_2\text{Br}_6$
		з паром сірки $\rightarrow \text{FeS}$, FeS_2
		з фосфором, арсеном, силіцієм $\rightarrow \text{Fe}_3\text{P}$, Fe_2P , FeP , FeP_2 , Fe_3As_2 , Fe_2As , Fe_3As_4 , Fe_3Si_2 , FeSi , FeSi_2 , Fe_2Si , Fe_3Si
		з азотом, амоніаком $\rightarrow \text{Fe}_2\text{N}$, Fe_4N
		з концентрованими кислотами HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
	Кімнатна температура	з розбавленим розчином $\text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		з розбавленим розчином $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Нагрівання	на повітрі $\rightarrow \text{CoO}$, Co_3O_4
		з вуглецем $\rightarrow \text{Co}_3\text{C}$
		з азотом $\rightarrow \text{Co}_2\text{N}$, CoN
		із силіцієм $\rightarrow \text{Co}_2\text{Si}$, CoSi
		з водяною паром $\rightarrow \text{CoO}$
		з галогенами $\rightarrow \text{CoF}_3$, CoF_2 , CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2
		із сіркою $\rightarrow \text{CoS}$

Нікель	Кімнатна температура	з фосфором або $\text{PH}_3 \rightarrow \text{Co}_2\text{P}$, Co_3P_2 , CoP , CoP_3
		$3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CoS}$
		$3\text{CO} \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_8$
	Нагрівання	у вологому повітрі з Cl_2 або $\text{Br}_2 \rightarrow$ дигалогеніди на повітрі (з киснем) $\rightarrow \text{NiO}$
		з галогенами $\rightarrow \text{NiF}_2$, NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2
		із сіркою $\rightarrow \text{NiS}$, Ni_2S_3 , Ni_6S_5 , NiS_2 , Ni_2S
		з азотом $\rightarrow \text{Ni}_3\text{N}$, Ni_3N_2
		з вуглецем, силіцієм, бором $\rightarrow \text{Ni}_3\text{C}$, Ni_3Si , NiSi , NiSi_2 , NiB
		з $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NiS}$
		з P , As , Sb Ni_3P , NiP_2 , NiP_3 , Ni_5As_2 , NiSb
		із $\text{SO}_2 \rightarrow \text{NiS}$ та NiO
		з NO_2 або $\text{CO}_2 \rightarrow \text{NiO}$
		із $\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ або Ni_3C
		із CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{Ni}_3\text{C}$
		з галогеноводнями $\text{H}\Gamma \rightarrow \text{Ni}\Gamma_2$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Для добування цих сполук найчастіше використовують реакції взаємодії простих речовин. Іноді зручніше замість неметалів застосовувати деякі їхні сполуки:



Нітриди кобальту і нікелю можна одержати розкладом відповідних амідів:



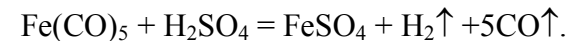
Хімічні сполуки заліза, кобальту і нікелю з неметалами ідентифікують за допомогою рентгеноструктурних методів. Ці сполуки є металоподібними порошками, найчастіше вони хімічно менш активні, ніж самі метали, мають високу твердість. Деякі сполуки, наприклад Fe_3C , стійкі тільки за високих температур; за низьких температур вони термодинамічно нестійкі, але можуть існувати завдяки тому, що швидкість реакції їх розкладу дуже мала. Інші сполуки, наприклад нітриди Fe_2N , CoN , Ni_3N_2 , під час розкладу яких утворюється газова фаза, навпаки нестійкі в разі нагрівання.

Утворення твердих і корозійно стійких карбідів і нітридів феруму використовують для поліпшення властивостей виробів зі сталі. Для цього проводять азотування виробів – нагрівання їх у середовищі амоніаку або цементацію – обробку в середовищі CO за високої

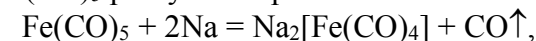
температури. Карбоніли $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ і $\text{Ni}(\text{CO})_4$ добувають дією CO на дрібнодисперсні метали. Найлегше з CO реагує Ni: реакція відбувається за атмосферного тиску і температури 50–80 °C. Залізо і кобальт сполучаються з CO за температур 150–200°C і підвищеного тиску (відповідно 10 і 25 МПа). Усі карбоніли – діамантні речовини. Під час їх утворення вільні орбіталі атомів металів перекриваються з двохелектронними орбіталами атомів Карбону молекули CO. Ці донорно-акцепторні зв'язки доповнюються дативною π -взаємодією двохелектронних 3d-орбіталей атома металу і вільних розпушувальних молекулярних орбіталей молекул CO. В атомах металів 4s-електрони переходять на 3d-підрівень, ці атоми перебувають у низькоспіновому стані. В $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ додатково здійснюється зв'язок між атомами металу за участю їхніх неспарених електронів. Крім того, в цій сполуці дві молекули CO є місточковими між атомами кобальту. Згідно з dsp^3 -гібридизацією орбіталей атомів Феруму молекула карбонілу $\text{Fe}(\text{CO})_5$ є тригональною біпірамідою. Молекула $\text{Ni}(\text{CO})_4$ має тетраедричну будову внаслідок sp^3 -гібридизації орбіталей атомів нікелю. Молекула $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – це біядерний комплекс. У наведеній нижче схемі його будови показано донорно-акцепторні зв'язки між вільними орбіталами атома Кобальту і двохелектронними орбіталами атома Карбону молекули CO ($\text{Co} \leftarrow \text{CO}$), між двохелектронними 3d-орбіталами атома Кобальту і вільними π -розпушувальними орбіталами молекул CO ($\text{Co} \rightarrow \text{CO}$) і зв'язок між атомами Кобальту за участю їхніх неспарених електронів ($\text{Co}-\text{Co}$).

Карбоніл феруму $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – рідина жовтого кольору ($t_{\text{пл}} = -20$ °C, $t_{\text{кип}} = 103$ °C); $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – оранжеві кристали ($t_{\text{пл}} = 51$ °C); $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -19$ °C, $t_{\text{кип}} = 43$ °C). Карбоніли практично не розчинні у воді, але добре розчиняються у багатьох органічних розчинниках. Це – горючі речовини, на повітрі легко займаються з утворенням оксиду металу та CO_2 . Реакцію спалювання $\text{Fe}(\text{CO})_5$, можна використовувати для добування високодисперсного і чистого оксиду Fe_2O_3 . У разі нагрівання карбонілів без доступу повітря за звичайного тиску вони розкладаються з утворенням відповідного металу та CO. Реакція розкладу $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ починається за температури 50 °C, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – 140 °C, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – 180 °C. Ці реакції використовують для добування чистих високодисперсних заліза, кобальту і нікелю.

Серед інших реакцій $\text{Fe}(\text{CO})_5$ розглянемо його взаємодію з H_2SO_4 в ефірному розчині:



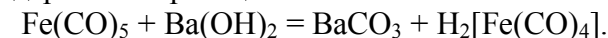
У цій реакції карбоніл феруму поводить себе аналогічно металічному залізу. Карбоніли можуть відновлюватись і окиснюватись, частково або повністю зберігаючи координовані CO-групи. Так, у рідкому аміаку $\text{Fe}(\text{CO})_5$ реагує з натрієм:



а в спиртовому розчині — з лугом:

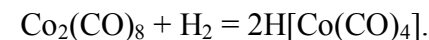


Сполуки $\text{Me}_2^1[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ можна розглядати як солі. Відповідну кислоту можна одержати за реакцією:



$\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ – рідина, яка на повітрі самозаймається. У водному розчині вона порівняно стійка, виявляє кислотні властивості ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$). Цю кислоту та її солі можна розглядати як похідні феруму зі ступенем окиснення –2.

Карбоніл кобальту $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ також здатний відновлюватись. Під дією на нього водню за підвищеного тиску утворюється карбонілгідрид кобальту:

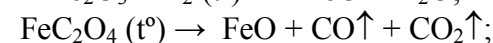
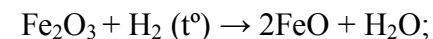


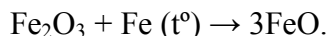
У водному розчині карбонілгідрид кобальту реагує з основами з утворенням солей, наприклад $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$, у цих сполуках Кобальт формально має ступінь окиснення –1. Під дією галогенів (Cl_2 , Br_2 , I_2) на ефірні розчини $\text{Fe}(\text{CO})_5$ відбуваються реакції заміщення CO на галогени:



Ці сполуки можна вважати похідними феруму +2. У ряду галогенів від хлору до йоду термічна стійкість карбонілгалогенідів зростає. Під дією води вони розкладаються на солі феруму(II) і CO. Аналогічні сполуки для Кобальту і Ніколу не одержано.

Сполуки Феруму (II), Кобальту (II), Ніколу (II). Оксиди феруму (II) FeO , кобальту (II) CoO та ніколу (II) NiO можна одержати термічним розкладом карбонатів, основних карбонатів або гідроксидів елементів (II) без доступу повітря. Для добування FeO використовують також відновлення Fe_2O_3 воднем або карбон (II) оксидом, термічний розклад ферум (II) оксалату у вакуумі або відновлення ферум (III) оксиду металічним залізом:





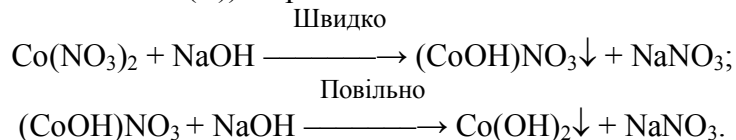
За низьких температур ($t < 560^\circ\text{C}$) FeO термодинамічно нестійкий, розкладається згідно з рівнянням:



Цей процес відбувається дуже швидко за температури близько 480°C , а за температури, нижчої від 300°C , швидкість реакції стає дуже повільною, тому одержаний за високих температур FeO треба швидко охолодити. Усі три оксиди нестійкі проти дії кисню. Високодисперсний FeO займається в атмосфері кисню і перетворюється на Fe_2O_3 . Зелений CoO за звичайної температури вбирає кисень повітря. При цьому його колір змінюється на коричневий, а далі – на чорний. Під час нагрівання на повітрі за температури $400\text{--}900^\circ\text{C}$ CoO повністю переходить у Co_3O_4 . Оксид ніколу NiO, також вбирає кисень з повітря, його колір змінюється зі світло-жовтого на зелений, а далі – на чорний, але жодних нових сполук ніколу під час цих перетворень не виникає.

Оксиди FeO, CoO і NiO мають кристалічну структуру NaCl. Склад їх може змінюватися в певних межах, тобто вони не є стехіометричними сполуками. Ці оксиди мають основні властивості, легко розчиняються в сильних кислотах, внаслідок чого утворюються солі металів (II). З водою і лугами вони практично не реагують. Лише CoO частково взаємодіє з концентрованими розчинами лугів.

Гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_2$ добувають за реакціями обміну відповідних солей цих металів з лугами. Білий із зеленкуватим відтінком $\text{Fe}(\text{OH})_2$ можна одержати за умови повної відсутності кисню. За наявності кисню під дією лугів на солі феруму (II) утворюється осад, що містить ферум (II) і ферум (III), колір якого може змінюватись від зеленого до бурого. Внаслідок дії лугів на розчини солей кобальту (II) спочатку утворюється синій осад основних солей, який за надлишку лугу повільно переходить у рожевий $\text{Co}(\text{OH})_2$. Процеси, що відбуваються, можна спрощено подати такими рівняннями (якщо вихідна сіль – кобальт (II)) нітрат:

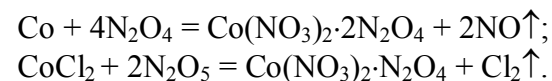


Гідроксиди $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ і $\text{Ni}(\text{OH})_2$ мають основні властивості, досить легко розчиняються в сильних кислотах з утворенням солей металів (II). Солі, утворені іонами Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та залишками сильних кислот, розчинні у воді. У водних розчинах такі

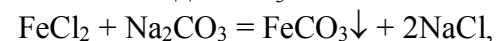
іони існують у вигляді октаедричних аквакомплексів. 3d-підрівень цих іонів незавершений (заповнений електронами не повністю), тому аквакомплекси забарвлені: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – зелено-голубий, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – рожево-червоний, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – світло-зелений. У разі кристалізації таких солей із розчинів аквакомплекси зберігаються, тому утворюються кристалогідрати, які найчастіше мають таке саме забарвлення, як і аквакомплекси в розчинах. Прикладами можуть бути сульфати $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (залізний купорос), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хлориди $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нітрати $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Замість залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ часто використовують сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ця подвійна сіль добре кристалізується, негігроскопічна, більш стійка до дії кисню, ніж ферум (II) сульфат. Аналогічні подвійні солі утворюють також кобальт (II) і нікол (II). Під час нагрівання кристалогідрати $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ втрачають воду, в результаті утворюються білий FeSO_4 , червоний CoSO_4 і жовтий NiSO_4 .

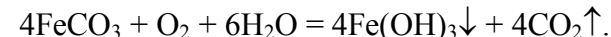
Безводні галогеніди FeCl_2 , CoCl_2 і NiCl_2 добувають нагріванням відповідних кристалогідратів у середовищі галогеноводню, який запобігає процесам гідролізу й утворення основних солей. Під час зневоднення координовані молекули H_2O поступово замінюються на H^+ , внаслідок чого змінюється забарвлення сполук. Забарвлення безводних галогенідів залежить від природи аніона: так, рожево-червоні $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (де Cl^- , Br^- , I^-) перетворюються відповідно на синій CoCl_2 , зелений CoBr_2 і чорний CoI_2 . Безводні нітрати, наприклад $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, можна добути дією рідкого N_2O_4 на металічний кобальт або N_2O_5 на солі кобальту (II):



Далі $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ під час нагрівання у вакуумі розкладається з утворенням $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Під дією на солі феруму (II) карбонатів лужних металів утворюється білий осад FeCO_3 :



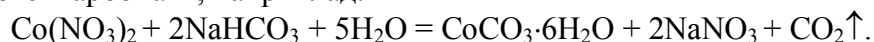
який внаслідок гідролізу та окиснення поступово перетворюється на бурий $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



У природних водах міститься розчинний ферум (II) гідрокарбонат $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (ця сіль існує тільки в розчинах). Під час

нагрівання природних вод $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ окиснюється і розкладається. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що утворюється при цьому, разом з нерозчинними сполуками магнію, кальцію та силіцію входить до складу накипу.

Внаслідок взаємодії розчинних солей кобальту (II) і ніколу (II) з карбонатами лужних металів утворюються осади основних карбонатів. Карбонати кобальту (II) і ніколу (II) утворюються за нижчих значень pH, у зв'язку з чим для реакцій обміну використовують гідрогенкарбонати, наприклад:

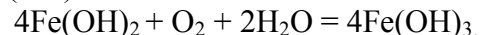


Рожевий CoCO_3 і зелений NiCO_3 добувають дегідратацією їхніх кристалогідратів. Під дією сульфідів лужних металів (або $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) на розчини солей Me^{2+} утворюються чорні осади сульфідів FeS , CoS та NiS . Ці осади розчиняються в сильних кислотах.

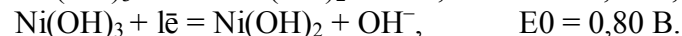
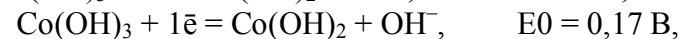
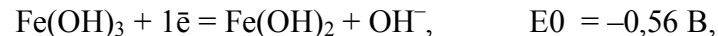
Природною сполукою Феруму із Сульфуром є мінерал пірит FeS_2 . Його кристалічна ґратка належить до структурного типу NaCl , у вузлах кристалічної ґратки містяться іони Fe^{2+} і S_2^{2-} .

Ступінь окиснення Феруму +2 є проміжним між двома характерними ступенями його окиснення 0 і +3. Тому сполуки феруму (II), кобальту (II) та ніколу (II) можуть бути і окисниками, і відновниками. Окиснювальні властивості для них мало характерні, але під дією сильних відновників вони переходять у відповідні метали. Прикладом можуть бути наведені вище реакції відновлення оксидів FeO , NiO вуглем або карбон (II) оксидом, а також процеси відновлення іонів Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} на катоді. Відновні властивості, тобто здатність переходити зі ступеня окиснення +2 у ступінь окиснення +3, у ряду $\text{Fe(II)}-\text{Co(II)}-\text{Ni(II)}$ значно послаблюються в зв'язку зі зменшенням у цьому ряду елементів стійкості ступеня окиснення +3.

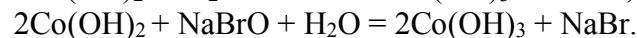
Як зазначалося вище, високодисперсний FeO на повітрі займається і перетворюється на Fe_2O_3 ; CoO повільно реагує з киснем і тільки в разі нагрівання переходить у Co_3O_4 ; NiO повільно вбирає невелику кількість кисню. Вологий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ досить швидко окиснюється киснем повітря:



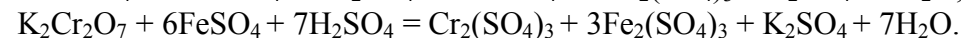
Аналогічна взаємодія для $\text{Co}(\text{OH})_2$ відбувається дуже повільно і навіть за підвищеного тиску кисню реакція завершується через кілька десятків годин. Гідроксид ніколу $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з киснем практично не реагує. Стандартні електродні потенціали, що відповідають окисненню цих елементів із ступеня окиснення +2 до ступеня окиснення +3 у лужному середовищі, швидко зростають від Феруму до Ніколу:



Галогени (Cl_2 , Br_2) у лужному середовищі або гіпогалогеніти швидко окиснюють усі гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_2$, наприклад:



У кислому середовищі стандартний електродний потенціал, який відповідає стану рівноваги $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, становить 0,77 В, тому багато які окисники здатні окиснювати солі феруму (II), наприклад:

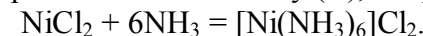


Ці реакції використовують для визначення кількісного вмісту іонів Fe^{2+} у розчинах. Солі феруму (II) окиснюються також киснем повітря:

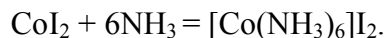


але на відміну від окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ця реакція відбувається досить повільно. Значно важче окиснити в кислому середовищі іони Co^{2+} . Стану рівноваги $\text{Co}^{3+} + 1\text{e}^- = \text{Co}^{2+}$ відповідає значення стандартного електродного потенціалу $E^0 = 1,81 \text{ В}$, тому такі окисники як O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, галогени (Cl_2 , Br_2) та інші згідно зі значеннями їхніх стандартних електродних потенціалів не здатні окиснювати іони Co^{2+} . Для цього використовують фтор, озон або процес анодного окиснення. Іони Ni^{2+} у кислому середовищі не окиснюються навіть за умови використання найсильніших окисників.

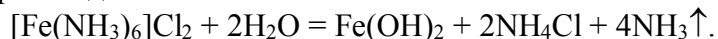
Для Феруму (II), Кобальту (II) і Ніколу (II) характерним є утворення комплексних сполук. Крім аквакомплексів, що описано вище, октаедричні комплекси утворюються під дією амоніаку. В ряду $\text{Fe(II)}-\text{Co(II)}-\text{Ni(II)}$ стійкість аміачних комплексів значно зростає, тому аміачний комплекс ніколу утворюється навіть у разі дії розбавленого розчину амоніаку на розчини солей ніколу (II), наприклад:



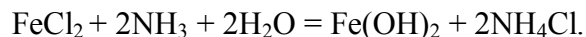
При цьому зелене забарвлення розчину, зумовлене наявністю акваіонів $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, змінюється на синє. Під дією розбавленого розчину амоніаку на розчини солей кобальту (II) утворюється осад основних солей, але в разі додавання концентрованого розчину амоніаку до розчину солей кобальту (II) утворюється жовтий аміакат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Кристалічні комплекси кобальту (II) з амоніаком можна добути дією газоподібного NH_3 на кристалічні зневоднені солі кобальту (II), наприклад:



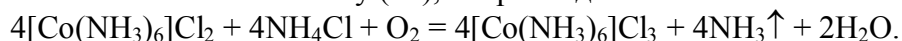
Аналогічно добувають також аміачні комплекси феруму (II). У водних розчинах аміачні комплекси феруму (II) і кобальту (II) майже повністю розкладаються:



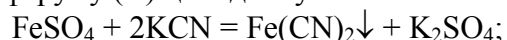
Вони можуть існувати лише у розчинах, що містять NH_3 і солі амонію у високих концентраціях, тому під час додавання розбавленого розчину амоніаку до розчинів солей феруму (II) відбувається оборотна реакція обміну:



Комплекси кобальту (II) з амоніаком на відміну від аналогічних сполук феруму (II) і ніколу (II) легко окиснюються з утворенням аміачних комплексів кобальту (III), наприклад:



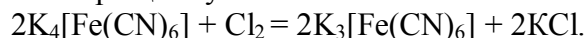
З іонами CN^- ферум (II) і кобальт (II) також утворюють октаедричні комплекси. Ціанідні комплекси феруму (II) добувають дією на розчини солей феруму (II) ціанідів лужних металів:



Калій гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який також називають жовтою кров'яною сіллю, застосовують у хімічному аналізі та для азотування сталей.

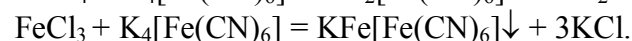
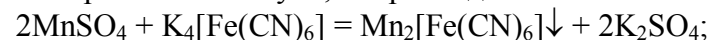
Ціанідні комплекси феруму (II) є досить стійкими сполуками. Вони не руйнуються під дією розчинів кислот і лугів, не окиснюються багатьма окисниками, в тім числі киснем. Загальна константа стійкості цього комплексу у водному розчині становить близько 10^{37} . Отже, зв'язування феруму (II) в ціанідні комплекси стабілізує цей ступінь окиснення, ціанідні комплекси стійкіші, ніж "звичайні" сполуки, феруму (II) або його аквакомплекси.

Під дією активних окисників, наприклад Cl_2 , Ферум (II) в ціанідних комплексах окиснюється до ступеня окиснення +3, оточення центрального атома при цьому не змінюється:

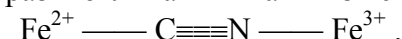


Для $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ характерні реакції обміну, внаслідок яких іони K^+ зовнішньої сфери повністю або частково обмінюються на інші катіони. Дією концентрованої хлоридної кислоти на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ можна добути комплексну гексаціанофератну (II) кислоту $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у вигляді білих

кристалів. Під дією на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ солей багатовалентних катіонів утворюються нерозчинні сполуки, наприклад:



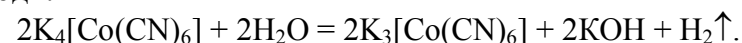
Внаслідок перебігу останньої реакції утворюється темно-синій осад, який часто називають берлінською лазур'ю. Цю речовину застосовують як пігмент для фарб, а саму реакцію – в аналітичній хімії для виявлення в розчинах іонів Fe^{3+} . Інтенсивне забарвлення берлінської лазурі пояснюють переходами електронів від Fe^{2+} до Fe^{3+} через ціанідний місточок у разі поглинання квантів з певною частотою:



Крім суто ціанідних сполук відомі різнолігандні сполуки Феруму (II), до складу яких разом з лігандом CN^- входять інші ліганди, наприклад $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$. Під дією на солі кобальту (II) іонів CN^- також утворюється октаедричний комплекс:



але на відміну від аналогічної сполуки феруму (II) він легко окиснюється киснем, а без доступу кисню навіть здатний відновити водень води:



Отже, для кобальту, на відміну від заліза, ступінь окиснення +2 є стійким у "звичайних" сполуках і комплексах з лігандами слабого поля, а в комплексах з лігандами сильного поля дестабілізується, стійкішим стає ступінь окиснення +3.

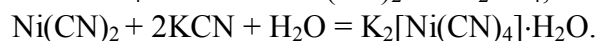
Вплив процесів комплексоутворення на стійкість ступенів окиснення Феруму і Кобальту можна пояснити з позицій теорії кристалічного поля. Справді, в іоні Fe^{2+} у слабкому октаедричному полі 3d-електрони розподіляються так само, як і у вільному іоні. У цьому разі іон Fe^{2+} легко віддає один електрон і перетворюється на іон Fe^{3+} , який має стійкіший напівзаповнений 3d⁵-підрівень. У сильному полі лігандів усі 3d-електрони розміщуються на більш вигідних d_e-орбіталях. Це забезпечує зростання енергії стабілізації кристалічним полем і відповідне зростання стійкості цих комплексів. Зменшення енергії d_e-орбіталей спричинює посилення їх притягання до ядра, і тому відновні властивості таких сполук послаблюються.

В атомі Кобальту (II) енергія притягання 3d-електронів до ядра більша, ніж у Феруму (II), оскільки заряд ядра атома Кобальту більший, ніж Феруму. Тому відновні властивості Co^{2+} у комплексах з лігандами

слабкого поля або у "простих" сполуках слабші, ніж у Fe^{2+} . У комплексах з лігандами сильного поля один електрон атома Кобальту (II) ($3d^1$) потрапляє на d_{xy} -орбіталь, що має підвищену енергію.

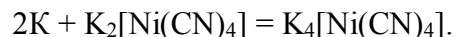
Чим більший параметр розщеплення Δ , тим вища енергія цього електрона і слабкіша енергія його зв'язку з ядром. Тому зі збільшенням сили поля лігандів відновні, властивості Co^{2+} зростають.

На відміну від іонів Fe^{2+} і Co^{2+} іон Ni^{2+} під дією ціанідів утворює комплексну сполуку з координаційним числом 4. Так, внаслідок взаємодії KCN з NiSO_4 у водному розчині відбуваються реакції:



Калій гексаціаноніколат $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ виділяється у вигляді оранжево-червоних кристалів, під час нагрівання до температури 100°C втрачає воду. Ціанідні комплекси ніколу (II) діамантні, мають квадратно-площинну будову внаслідок dsp^2 -гібридизації комплексуютьовача.

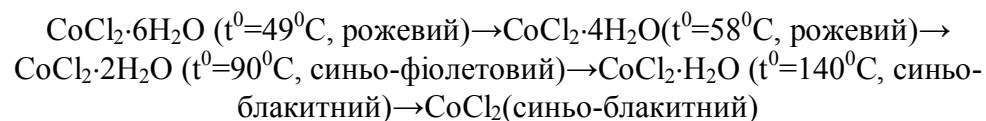
Під дією на ціанідний комплекс ніколу (II) металічного калію в розчині рідкого амоніаку нікол (II) відновлюється й утворюється комплекс ніколу (0):



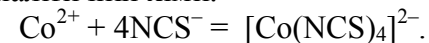
Ціанідні комплекси нікелю (0) дуже нестійкі, мають сильні відновні властивості. Для аналітичного визначення іонів Ni^{2+} використовують реакцію утворення комплексу диметилглюксиму, в якому атом Ніколу сполучений з 4 атомами Нітрогену ліганда, розміщеними у вершинах квадрата. Ця сполука має яскраво-червоне забарвлення і практично не розчиняється у воді. Осад її утворюється під дією диметилглюксиму на розчині, що містять іони Ni^{2+} в аміачному або слабо-кислому розчині (реакція Чугаєва).

Іони Fe^{2+} , Co^{2+} і Ni^{2+} можуть також утворювати тетраедричні комплекси, наприклад під дією галогенідів лужних металів на галогеніди феруму (II), кобальту (II) і ніколу (II): безбарвний $\text{K}_2[\text{FeCl}_4]$, синій $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$ та зелений $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$.

Утворення тетраедричних комплексів має найбільше значення для Кобальту (II). Перетворення октаедричних аквакомплексів на тетраедричні галогенокомплекси зумовлює зміну їхнього забарвлення від рожевого до інтенсивно синьо-блакитного. Прикладом може бути процес зневоднення $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



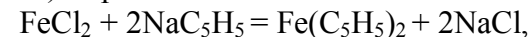
У кристалічному CoCl_2 атом Кобальту координує чотири атоми Хлору, кожен з яких сполучений з двома атомами Кобальту. Зміну забарвлення $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на повітрі можна використати для визначення вологості повітря. У водних розчинах тетраедричні комплекси Fe (II), Co (II) та Ni (II) руйнуються, перетворюючись на октаедричні аквакомплекси. Реакцію утворення тетраедричного комплексу кобальту (II) з тїоціанат-іонами NCS^- , який має інтенсивно синє забарвлення, використовують в аналітичній хімії:



Зміщенню стану рівноваги в бік утворення цього комплексу сприяє додавання до розчину надлишку іонів NCS^- та органічних розчинників (ацетону, спирту).

Здатність іонів Ni^{2+} утворювати різні типи комплексів можна пояснити згідно з методом валентних зв'язків. У комплексних сполуках Ni^{2+} ($3d^8 4s^0 4p^0 4d^0$) з лігандами слабого поля (Cl^- , Br^- , NCS^-) для утворення координаційних зв'язків використовуються тільки вільні $4s$ - і $4p$ -орбіталі, що мають найнижчу енергію. При цьому спостерігається sp^3 -гібридизація валентних орбіталей атома Ніколу (II), комплексні сполуки мають тетраедричну конфігурацію. У разі зростання сили поля лігандів (NH_3 , H_2O) в утворенні зв'язків додатково беруть участь дві $4d$ -орбіталі. Ці комплекси мають октаедричну конфігурацію ($sp^3 d^2$ -гібридизація). Тетраедричні та октаедричні комплекси парамагнітні, на $3d$ -підрівні два електрони залишаються неспареними. З подальшим зростанням енергії зв'язків іон Ni^{2+} переходить у низькоспіновий стан, під час утворення хімічних зв'язків використовується внутрішня $3d$ -орбіталь. Комплекси, для яких характерна dsp^2 -гібридизація орбіталей $\text{Ni}(\text{II})$, діамантні, мають квадратну конфігурацію.

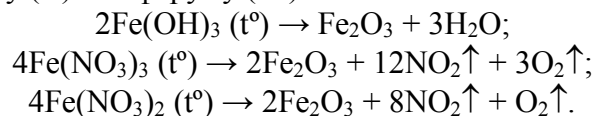
Надзвичайно цікаві комплекси Ферум (II), Кобальт (II) і Нікол (II) утворюють з циклопентадієнілом C_5H_5^- (залишком циклопентадієну). Першою було одержано сполуку феруму (II) у вигляді жовтогарячих кристалів (фероцен) за реакцією:



яку проводили в розчині діетилового ефіру. У фероцені атом Феруму міститься між двома площинами, що утворюють угруповання C_5H_5^- .

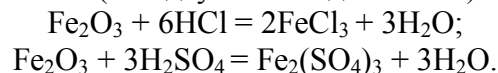
Відсутні класичні σ -зв'язки комплексоутворювача з донорними атомами ліганда. Сполуки, аналогічні фероцену, дістали назву сендвіч-сполук. До комплексних сполук Феруму (II) належить також гемоглобін – білкова макромолекула крові, що виконує в організмі функцію переносника кисню.

У ряду Fe – Co – Ni стійкість ступеня окиснення +3 значно зменшується. Для Феруму (III) відомі оксид, гідроксид, численні солі й комплексні сполуки. Для Кобальту (III) характерні комплексні сполуки, існує гідроксид, але число "простих солей" дуже обмежене, і ці солі дуже нестійкі. Для Ніколу (III) відомий лише гідроксид. Ферум (III) оксид трапляється в природі у вигляді мінералу гематиту. Чистий Fe_2O_3 можна добути за реакціями термічного розкладу ферум (III) гідроксиду, нітратів феруму (II) або феруму (III):

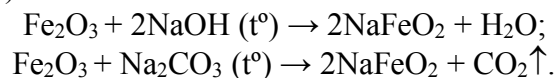


Ферум (III) оксид існує у вигляді трьох модифікацій, структура яких подібна до аналогічних модифікацій Al_2O_3 . У кристалах α - Fe_2O_3 , як і в корунді, має місце октаедро-тетраедрична координація атомів. Оксид α - Fe_2O_3 має парамагнітні, а γ - Fe_2O_3 – феромагнітні властивості.

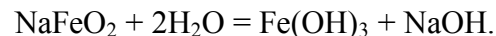
Ферум (III) оксид може мати забарвлення від темно-червоного до чорно-фіолетового. Це – переважно основний оксид, він реагує з кислотами з утворенням (за відсутності відновників) солей феруму (III):



З розчинами лугів Fe_2O_3 не взаємодіє, а в разі сплавлення з лугами або карбонатами лужних металів утворює оксоферати (III) лужних металів (ферити):



Оксоферати (III) лужних металів під дією води повністю гідролізують:

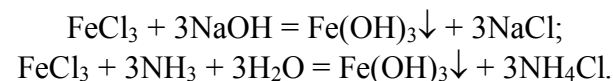


Дві останні реакції раніше використовували у промисловості для добування із соди Na_2CO_3 натрій гідроксиду (спосіб Левіга).

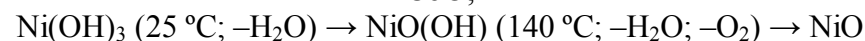
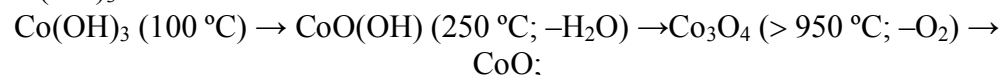
Кобальт (III) оксид Co_2O_3 утворюється внаслідок термічного розкладу кобальт (II) нітрату за реакцією, аналогічною реакції розкладу $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, але цей оксид не можна одержати у чистому вигляді, оскільки,

втрачаючи Оксиген, він частково перетворюється на змішаний оксид Co_3O_4 , тобто $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$. Оксид Co_3O_4 є кінцевим продуктом, який утворюється під час прожарювання оксигеновмісних сполук кобальту за температур 700-850 °C. За температури понад 950 °C Co_3O_4 перетворюється на CoO .

Гідроксиди $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ і $\text{Ni}(\text{OH})_3$ добувають за реакціями окиснення відповідних гідроксидів $\text{Me}(\text{OH})_2$. Ферум (III) гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можна також добути за реакціями обміну солей феруму (III) з основами:



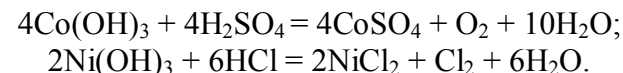
Формули $\text{Me}(\text{OH})_3$ – умовні, оскільки ці сполуки мають змінний склад $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. У разі слабого нагрівання (100–150 °C) гідроксидів їх склад наближається до $\text{MeO}(\text{OH})$. Гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ має буро-коричневе, $\text{Co}(\text{OH})_3$ – чорно-коричневе, а $\text{Ni}(\text{OH})_3$ – чорне забарвлення. Під час нагрівання $\text{Fe}(\text{OH})_3$ відщеплює воду і перетворюється на Fe_2O_3 , який є термічно стійким до температури 1400 °C, а за вищих температур розкладається. У разі нагрівання $\text{Co}(\text{OH})_3$ і $\text{Ni}(\text{OH})_3$ відповідні оксиди Co_2O_3 і Ni_2O_3 не утворюються; продуктом розкладу $\text{Co}(\text{OH})_3$ є Co_3O_4 , а $\text{Ni}(\text{OH})_3$ – NiO :



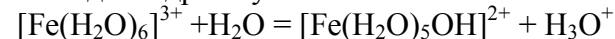
Гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ має переважно основні властивості. Реагує із сильними кислотами, але практично не взаємодіє з розбавленими розчинами лугів. Під дією їх концентрованих розчинів частково розчиняється з утворенням у розчині гідроксокомплексу:



На відміну від $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гідроксиди кобальту (III) і ніколу (III) з лугами практично не реагують, а під дією кислот Кобальт (III) і Нікол (III) відновлюються:

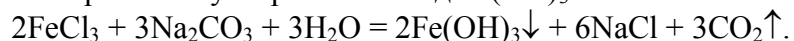


Солі феруму (III), що містять залишки сильних кислот, зазвичай добре розчиняються у воді з утворенням майже безбарвних катіонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Внаслідок гідролізу:

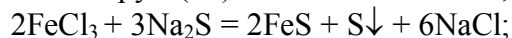


у розчині утворюються гідроксоаквакомплекс; забарвлення цих комплексів у міру зростання числа груп OH^- у внутрішній сфері й утворення багатоядерних комплексів з місточковими групами OH^- змінюється до жовтого і жовто-коричневого. Кінцевим продуктом гідролізу є $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який утворюється під час розбавлення розчинів і нагрівання.

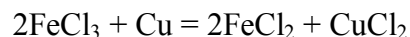
З водних розчинів солі феруму (III) виділяються у вигляді кристалогідратів, наприклад $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Деякі солі, наприклад $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, одержати неможливо внаслідок перебігу процесів гідролізу. Під дією на солі феруму(III) розчинних карбонатів утворюється осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



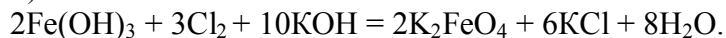
В інших випадках Ферум (III) окиснює аніон солі, наприклад:



У таких реакціях Ферум (III) виступає як м'який окисник (як уже зазначалося, стану рівноваги $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+}$ відповідає значення стандартного електродного потенціалу $E^0 = 0,77 \text{ В}$). Наприклад, реакцію:



використовують для селективного розчинення міді під час виготовлення плат друкованого монтажу для радіотехнічних виробів. У сильнолужному середовищі під дією сильних окисників сполуки Феруму (III) виступають відновниками, перетворюючись на сполуки Феруму (VI):



Некомплексні сполуки Кобальту (III) дуже нестійкі, число їх обмежене. Кобальт (III) фторид коричневого кольору одержують під дією фтору на кобальт або CoCl_2 за температури 300–400 °С. Блакитний сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ можна добути анодним окисненням кобальт (II) сульфату CoSO_4 у середовищі, що містить 4 моль/л H_2SO_4 . Для добування кобальт (III) сульфату можна також використати такі окисники, як фтор або озон. До складу $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ входить аквакомплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Із сульфатами лужних металів сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ утворює галуни $\text{Me}^1\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (де Me^1 – K, Rb, Cs). Усі солі кобальту (III) у водних розчинах поступово розкладаються, кобальт відновлюється до ступеня окиснення +2, окиснюючи при цьому Оксиген (–2):

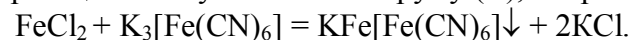


Для Феруму (III) й особливо Кобальту (III) характерним є утворення комплексних сполук. "Прості" солі феруму (III) і кобальту (III) у водних розчинах або у вигляді кристалогідратів є аквакомплексами $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. У комплексних сполуках Ферум (III) має координаційне число 6, рідше 4. Комплекси Феруму (III) часто добувають за реакціями заміщення координованої води в $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на ацидоліганди. Так, під дією іонів Cl^- на $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ послідовно утворюються іони $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ і т. д. Аналогічні комплексні іони утворюються внаслідок дії на аквакомплекс Феруму (III) іонів F^- або NCS^- .

Аквахлорокомплекси мають жовто-коричнєве забарвлення, аквафторокомплекси безбарвні, а сполуки, що містять NCS^- , мають інтенсивне червоне забарвлення. Реакцію утворення тіоціанатних комплексів використовують для виявлення іонів Fe^{3+} у розчинах. Ця реакція дуже чутлива, дає змогу виявити навіть невеликі кількості Феруму. Найстійкішими в розчинах з наведених вище сполук є фторидні комплекси. Цікаво, що під час кристалізації з розчинів, що містять надлишок аніонів, виділяються тетраедричні хлорокомплекси $\text{Me}^1[\text{FeCl}_4]$ та октаедричні фторо- і тіоціанатні комплекси $\text{Me}^1_3[\text{FeF}_6]$, $\text{Me}^1_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ (де Me^1 – катіон лужного металу або амонію).

Реакція солей Феруму (III) з іонами CN^- ускладнюється перебігом побічних процесів окиснення-відновлення, тому ціанідний комплекс Феруму (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який ще називають червоною кров'яною сіллю, добувають окисненням $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хлором. Іон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ дуже стійкий у розчині, константа стійкості становить близько 10^{44} .

Реакцією обміну $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з концентрованою хлоридною кислотою можна добути комплексну гексаціанофератну (III) кислоту $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Це – сильна кислота, у розчинах вона практично повністю дисоціює на іони. В реакціях $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ із солями багатовалентних металів утворюються осади, в яких іони Калію в зовнішній сфері повністю або частково заміщені на іони цих металів. Найбільше значення має реакція обміну із солями Феруму (II), наприклад:

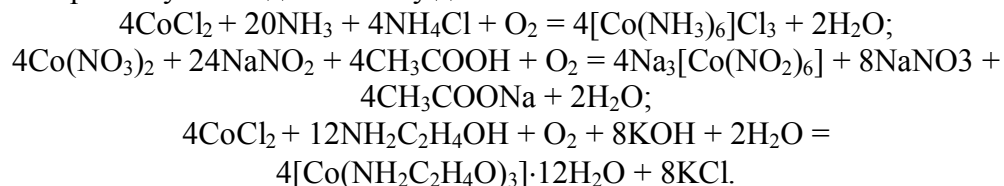


Осад, що утворюється, має інтенсивне синє забарвлення, його називають турбулевою синню. Цю реакцію використовують в аналітичній хімії для виявлення у розчинах іонів Fe^{2+} .

Будова ціанокомплексів – турнбулевої сині і берлінської лазурі – ідентичні. В обох випадках інтенсивно синє забарвлення зумовлене наявністю іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , сполучених через ціанідний місточок. Гексаціаноферат (III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ застосовують також як швидкодіючий окисник.

Синтезовано також комплекси Феруму (III), що містять у внутрішній сфері п'ять іонів CN^- і оксигеновмісний аніон (NO_2^- , SO_3^{2-}) або нейтральну молекулу (NO , CO , H_2O) та ін. Прикладом може бути натрій нітрозопентаціаноферат (III) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, який застосовують у хімічному аналізі для виявлення іонів S^{2-} та SO_3^{2-} . $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, який ще називають нітропрусидом натрію, – це рубіново-червоні кристали, легкорозчинні у воді та спирті.

Комплексні сполуки Феруму (III) з амоніаком утворюються під дією газоподібного амоніаку на безводні солі. Водою вони практично повністю розкладаються з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Комплекси Кобальту (III) найчастіше добувають окисненням комплексних сполук Кобальту (II) у розчинах. Справді, у разі заміщення координованої води на ліганди, що займають вище положення у електрохімічному ряду, відновні властивості Кобальту (II) значно посилюються, і під дією кисню, гідроген пероксиду та інших окисників утворюються комплексні сполуки Кобальту (III). Як приклад можна навести сумарні реакції, що використовуються для синтезу деяких таких комплексів:



Внаслідок перебігу цих реакцій утворюються кристалічні сполуки, що мають різне забарвлення: коричнево-червоний аміачний комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, жовтий нітрокомплекс $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, синьо-фіолетовий аміноетилат $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. У комплексних сполуках Кобальт (III) має координаційне число 6, вони мають октаедричну будову. Лігандами можуть бути сполуки, до складу яких входять атоми Нітрогену чи Оксигену з неподіленою електронною парою (наприклад, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-}), галогенід-іони, ціанід-іон, тiosульфат-іон та ін.

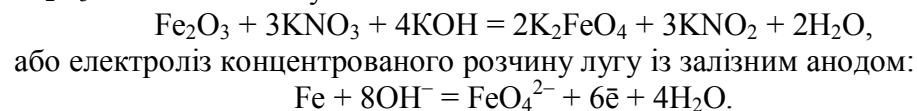
Майже всі комплекси Кобальту (III), у тім числі $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, діаманітні; винятком є деякі фторидні сполуки, наприклад

іон $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Ці комплекси здебільшого досить стійкі, що зумовлено високою енергією стабілізації кристалічним полем: усі d-електрони атомів Co (III) ($3d^6$) розміщуються на енергетично вигідних d-орбіталях, причому параметр розщеплення Δ набагато більший, ніж у Fe (II), атоми якого мають таке саме число електронів на d-підрівні (оскільки збільшення заряду центрального атома веде до зростання Δ).

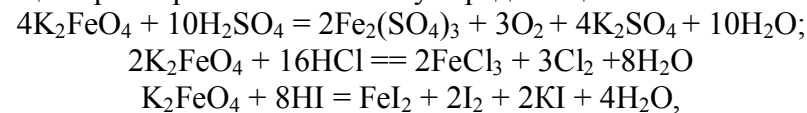
Обмін лігандів у комплексах Кобальту (III) на іони або молекули, які перебувають у зовнішній сфері, відбувається повільно; це дає змогу послідовно заміщувати певні ліганди, не руйнуючи зв'язки з іншими. В результаті можна одержати низки сполук, що відрізняються природою одного з лігандів, а також синтезувати і розділити ізомерні форми, які тільки повільно переходять одна в одну. Так, у цис- або транс- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}_2]^+$ один з лігандів (Cl^-) можна досить легко замістити на різні молекули чи іони (L). В результаті утворюються низки сполук цис- або транс- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)2\text{LCl}]^{n+}$.

Великий експериментальний матеріал, одержаний під час вивчення комплексних сполук Кобальту (III), сприяв становленню і розвитку координаційної теорії, розвитку теорій хімічного зв'язку в комплексних сполуках.

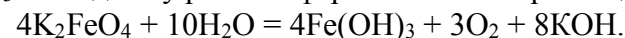
VI - ступінь окиснення Ферум має у фератах, що містять аніон FeO_4^{2-} . Крім наведеної вище реакції окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_3$ хлором або бромом у сильно лужному середовищі можна використати сплавлення Fe_2O_3 з окисником і лугом:



Ферати – кристалічні речовини, мають темно-фіолетове забарвлення. За зовнішнім виглядом K_2FeO_4 нагадує калій перманганат. Ці сполуки досить нестійкі, зберігати можна лише сухі чисті препарати. Ферати легко розчиняються у воді, надаючи розчинам фіолетового забарвлення. Нестійкість фератів зумовлена сильними окиснювальними властивостями Феруму (VI), який здатний окиснити навіть Оксиген (–2). Цей процес прискорюється в кислому середовищі:



тому неможливо добути кислоту H_2FeO_4 , яка відповідає фератам, та її ангідрид FeO_3 . У водному розчині ферати повільно розкладаються;



Сплави заліза – чавун і сталь виплавляють у світі мільйонами тонн. Найбільше чавуну і сталі застосовують у машинобудуванні як конструкційні матеріали. Їх також використовують для виготовлення сантехнічного обладнання, газо- і нафтопроводів та в інших галузях. Нікель використовують здебільшого як легуючу добавку до сталі. Нержавіючі сталі разом із хромом містять близько 10 % нікелю. Кобальт також є компонентом спеціальних сортів сталей. Сплав кобальту з вольфрамом, який одержують методами порошкової металургії, належить до надтвердих сплавів (побідит). Цей сплав зберігає свою міцність навіть за температур до 1000 °С. Сплав нікелю з хромом (ніхром) використовують для виготовлення електронагрівальних приладів. Нанесенням шару металічного нікелю на сталь (нікелюванням сталі) її захищають від корозії. Залізо, кобальт, нікель та їхні сполуки широко застосовують як каталізатори. Зокрема, губчасте залізо з добавками є ефективним каталізатором синтезу амоніаку. Високодисперсний нікель – це ефективний каталізатор гідрування. Сполуки заліза і кобальту, нанесені на високодисперсні алюмосилікатні (або інші) носії, є каталізаторами перетворення CO і H₂ на ненасичені вуглеводні. Оксид Fe₂O₃ та його похідні (ферити) використовують як магнітні матеріали, втім числі для виготовлення магнітофонних стрічок, а також як пігменти для виготовлення олійних фарб. Оксид феруму Fe₃O₄ застосовують для виготовлення анодів для деяких електрохімічних виробництв.

Контрольні питання і задачі

1. У чистому вигляді мінерал магнетит містить 72,36 % заліза і 27,64 % кисню. Виведіть формулу магнетиту.
2. До складу яскраво-червоної фарби мумії входить оксид, що утворюється прожарюванням сульфату заліза (III), який при цьому розкладається на два оксиди: леткий і нелеткий. Напишіть рівняння цієї реакції.
3. Скільки SiO₂ взяло участь у реакції відновлення в доменій печі при виплавлянні 1400 т чавуну з вмістом кремнію 4%?
4. Наведіть приклади рівнянь кількох реакцій окиснення заліза при взаємодії його із складними і простими речовинами.
5. Із кожної тонни залізної руди, що містить в середньому 80% магнітного залізняку Fe₃O₄, виплавляли 570 кг чавуну, який містить 95% заліза. Який був вихід заліза в % від теоретичного?

f-ЕЛЕМЕНТИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

У наступних за лантаном та актінієм чотирнадцяти елементів шостого і сьомого періодів періодичної системи електронами заповнюються відповідно 4f- та 5f-підрівні атомів. Вони утворюють два сімейства подібних за властивостями елементів – сімейства лантанодів і актиноідів. Для зручності елементи цих сімейств винесено з періодичної системи; вважають, що всі вони належать до побічної підгрупи III групи. Елементи сімейства лантанодів умовно розміщені в одній клітинці з лантаном, сімейства актиноідів – в одній клітинці з актінієм.

Лантанойди

Лантанойди були відкриті під час дослідження рідкісних мінералів, які містили у зв'язаному вигляді оксиди (їх називали "землями") лантанодів, тому лантанойди разом з подібними до них лантаном та ітрієм називають рідкісноземельними елементами. В атомах елементів шостого періоду електронні підрівні атомів мають заповнюватись у такій послідовності: 6s → 4f → 5d → 6p. У 4f- (n = 4, l = 3) та 5d-підрівнях (n = 5, l = 2) суми n+l однакові, однак у 4f-підрівні головне квантове число менше, він першим має заповнюватись електронами. Водночас співвідношення енергій цих підрівнів залежить також від заряду ядра атома: у разі його зростання енергія 4f-підрівня знижується швидше, ніж 5d-підрівня. У лантану меншу енергію має 5f-підрівень, тому енергетично вигіднішою є електронна конфігурація 5d¹6s². У наступного елемента – церію Се 4f- і 5d-підрівні мають настільки близькі енергії, що на кожному з них розміщується по одному електрону, тому електронна конфігурація валентних підрівнів його атома має формулу 4f¹5d¹6s². Далі в атомі празеодиму, що розміщений за церієм, 4f-підрівень стає енергетично вигіднішим, тому валентні електрони розміщені на 6s- та 4f- підрівнях, а на 5d-підрівні електрони відсутні: 4f³5d⁰6s². У всіх наступних елементів до європію Еу додаткові електрони розміщуються на 4f-підрівні, й електронна конфігурація валентних підрівнів атома Еу відповідає формулі 4f⁷5d⁰6s². У наступного за європієм елемента гадолінію на 5d-підрівні атома знову з'являється один електрон, тому що наполовину заповнений f-підрівень має підвищену стійкість, конфігурація 4f⁷5d¹6s² є вигіднішою, ніж 4f⁸5d⁰6s². В атомі тербію триває заповнення 4f-підрівня, а на 5d-підрівні

електрони знову відсутні, електронна конфігурація валентних підрівнів Tb відповідає формулі $4f^9 5d^0 6s^2$.

Заповнення 4f-підрівня продовжується в наступних елементів і закінчується в ітербію: $4f^{14} 5d^0 6s^2$. Нарешті, в останнього елемента цього ряду лютецію на 5d-підрівні знову з'являється один електрон: Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$. Електронні конфігурації атомів лантану і лантаноїдів наведено в табл. 17.

У лантаноїдів реалізуються два близькі за енергією варіанти заповнення валентних підрівнів: $4f^{k+1} 5d^0 6s^2$ і $4f^k 5d^1 6s^2$, де k – порядковий номер лантаноїду, якщо церій Се вважати першим. Друга електронна конфігурація реалізується для першого, сьомого і чотирнадцятого елементів (Ce, Gd, Lu). Хоча у лантаноїдів можливі два варіанти заповнення валентних підрівнів, різниці між ними можна не надавати великого значення, оскільки перехід одного 4f-електрона на 5d-підрівень потребує невеликих затрат енергії. І справді, в усіх лантаноїдів за рахунок цього електрона та двох електронів 6s-підрівня найстійкішим є ступінь окиснення +3. Число електронів на 4f-підрівні атома мало впливає на властивості лантаноїдів, тому що 4f-орбіталі розміщені в глибині електронної оболонки (на третьому ззовні енергетичному рівні). Ззовні вони екрануються електронами, які перебувають на 6s-, 5s- і 5p-підрівнях (для іонів Me^{3+} – лише 5s- і 5p-електронами), тому f-орбіталі майже не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Все це приводить до того, що всі лантаноїди мають подібні властивості.

Відмінності у властивостях лантаноїдів передусім зумовлені тим, що деякі з них можуть виявляти ступені окиснення, які відрізняються від +3. Так, церій Се ($4f^1 5d^1 6s^2$) може мати ступінь окиснення +4. Оскільки у нього 4f-підрівень лише починає заповнюватись, він має майже таку саму енергію, що й 5d-підрівень, тому один електрон з 4f-підрівня може легко перейти на 5d-підрівень.

Реалізація ступенів окиснення +4 у тербію Tb, +2 в європію Eu та ітербію Yb пояснюється підвищеною стійкістю наполовину або повністю заповнених 4f-підрівнів. Справді, таку електронну конфігурацію (f^7 або f^{14}) мають іони Tb^{4+} ($4f^9 5d^0 6s^2 - 4e^- \rightarrow 4f^9 5d^0 6s^0$), Eu^{2+} ($4f^7 5d^0 6s^2 - 2e^- \rightarrow 4f^7 5d^0 6s^0$), Yb^{2+} ($4f^{14} 5d^0 6s^2 - 2e^- \rightarrow 4f^{14} 5d^0 6s^0$). Крім того, можливі дуже нестійкі ступені окиснення +4 і +5 у празеодиму Pr, +4 у диспрозію Dy, +2 у самарію Sm і тулію Tm. Характерні ступені окиснення та деякі інші характеристики лантаноїдів

наведено в табл. 13. Серед ступенів окиснення, які відрізняються від +3, порівняно стійким є лише ступінь окиснення +4 у церію.

Таблиця 17- Деякі характеристики лантану і лантаноїдів

Заряд ядра	Назва елемента	Відносна атомна маса	Валентні підрівні	Ступінь окиснення	Радіус атома, пм	Радіус іона Me^{3+} , пм	Забарвлення іона Me^{3+}	Вміст у земній корі, % (мол.)
57	Лантан	138,9	$4f^0 5d^1 6s^2$	+3	187,7	106	Відсутнє	$2 \cdot 10^{-4}$
58	Церій	140,1	$4f^1 5d^1 6s^2$	+3, +4	182,5	103	Відсутнє	$6 \cdot 10^{-4}$
59	Празеодим	140,9	$4f^3 5d^0 6s^2$	+3	182,8	101	Зелене	$9 \cdot 10^{-5}$
60	Неодим	144,2	$4f^4 5d^0 6s^2$	+3	182,1	99	Червоно-фіолетове	$3,5 \cdot 10^{-4}$
61	Прометій	[145]	$4f^5 5d^0 6s^2$	+3	—	98	—	—
62	Самарій	150,3	$4f^6 5d^0 6s^2$	+2, +3	180,2	96	Рожеве	$9 \cdot 10^{-5}$
63	Європій	151,9	$4f^7 5d^0 6s^2$	+2 +3	204,2	95	Жовте	$1,8 \cdot 10^{-5}$
64	Гадоліній	157,2	$4f^7 5d^1 6s^2$	+3	180,2	94	Блідо-рожеве	$1 \cdot 10^{-4}$
65	Тербій	158,9	$4f^9 5d^0 6s^2$	+3, +4	178,2	92	Відсутнє	$1 \cdot 10^{-5}$
66	Диспрозій	162,5	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	+3	177,3	91	Блідо- рожеве	$5 \cdot 10^{-5}$
67	Гольмій	164,9	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	+3	177,6	89	Жовте	$5 \cdot 10^{-5}$
68	Ербій	167,2	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	+3	175,7	88	Жовте	$5 \cdot 10^{-5}$
69	Тулій	168,9	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	+3	174,6	87	Червоно-рожеве	$5 \cdot 10^{-5}$
70	Ітербій	173,0	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	+2,+3	194,0	86	Зелене	$8 \cdot 10^{-6}$
71	Лютецій	174,9	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	173,4	85	Відсутнє	$3 \cdot 10^{-5}$
							Відсутнє	$1 \cdot 10^{-3}$

Відмінності у властивостях лантаноїдів пов'язані також зі зменшенням радіусів їхніх атомів та іонів у ряду церій – лютецій внаслідок f-стиснення (лантаноїдне стиснення). Явище f- стиснення зумовлене збільшенням енергії притягання зовнішніх валентних електронів до ядра, заряд якого зростає від +58 у церію до +71 у лютецію. Цей ефект лише частково компенсується зростаючою екранувальною дією f-електронів, число яких змінюється від одного у церію до чотирнадцяти – у лютецію. В результаті металічні радіуси атомів зменшуються від 187 пм у La і 183 пм у Ce до 173 пм у Lu, послідовно зменшуються і радіуси іонів Me^{3+} .

Як уже зазначалося, лантаноїди разом, з лантаном та ітрієм називають рідкісноземельними елементами (РЗЕ), хоча насправді вони не такі вже й рідкісні, оскільки їх вміст у земній корі не дуже малий. Так, вміст одного з найменш поширених з них елементів – Тулію – більший, ніж Меркурію або Селену.

Лантаноїди з непарними порядковими номерами містяться в земній корі в набагато меншій кількості, ніж лантаноїди з парними

порядковими номерами. Якщо прийняти вміст усіх лантаноїдів у земній корі за 100 %, то відносний вміст кожного з рідкісноземельних елементів, за даними норвезького геохіміка В. М. Гольдшмідта (1888-1947), становить:

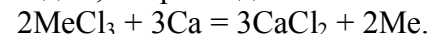
Лантаноїди	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Порядковий номер	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Вміст, %	7	31	5	18	0	7	0,3	7	1	7	1,2	6	1	7	1,5

Головним джерелом лантаноїдів є монацит, який в основному складається з фосфатів MePO_4 (де Me – всі рідкісноземельні елементи), причому лантан, церій, празеодим, неодим становлять близько 90% загального вмісту лантаноїдів в цьому мінералі. РЗЕ містяться також у бастнезиті MeFCO_3 , лопариті $(\text{Na,Ca,Me})_2(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$ та як домішки в природних фосфатах — апатитах і фосфориті. Прометій у земній корі практично відсутній. Його можна добути з відпрацьованого ядерного палива реакторів, де утворюється нуклід ^{147}Pm .

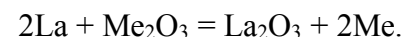
Добування лантаноїдів – складне технічне завдання, оскільки в мінералах вони майже завжди містяться в суміші, а процесам розділення заважає близькість хімічних властивостей. Після збагачення руди для добування та розділення лантаноїдів використовують різні методи, але всі ці процеси досить складні й тривалі. Насамперед використовують дробну кристалізацію, яка ґрунтується на відмінності розчинності солей чи інших сполук лантаноїдів, пов'язаній зі зміною радіусів іонів Me^{3+} внаслідок f-стиснення. Так, у разі поступового додавання розчину лугу або аміаку до розчину, який містить суміш лантаноїдів, спочатку осаджується $\text{Sc}(\text{OH})_3$, потім $\text{Lu}(\text{OH})_3$ і так далі до $\text{La}(\text{OH})_3$. Проте розділення лантаноїдів методом дробної кристалізації є неповним. Для добування чистих препаратів розчин суміші солей лантаноїдів пропускають крізь колонку з катіонітом. Катіоніти – це нерозчинні високомолекулярні органічні сполуки або алюмосилікати (X – матриця катіоніту), здатні обмінювати свої катіони (M^{n+}), на катіони, які містяться в розчині, наприклад на катіони лантаноїдів (Me^{3+}).

У міру зменшення радіусів іонів Me^{3+} зростає стійкість їхніх аквакомплексів, тому катіоніт гірше зв'язує катіони важких лантаноїдів, і вони першими виходять з колонки під час пропускання розчину, який містить суміш іонів M^{n+} (тобто в разі перебігу зворотної реакції). Найпростіше із суміші лантаноїдів виділити церій, який порівняно легко

переходить у ступінь окиснення +4. Сполуки Ce (IV) добувають кристалізацією його малорозчинних сполук або екстракцією. Лантаноїди відновлюють з їхніх хлоридів чи фторидів магній- або кальційтермічним методом, наприклад:



Реакції з кальцієм відбуваються інтенсивніше і повніше, але рештки магнію легше вилучити із суміші, оскільки він має нижчу температуру кипіння. Цим способом, тобто дією кальцію або магнію, не можна добути самарій Sm, європій Eu та ітербій Yb, які відновлюються не до металів, а до сполук зі ступенем окиснення +2 з утворенням хлоридів MeCl_2 або фторидів MeF_2 . Ці метали можна добути дією лантана на їх оксиди:



Лантаноїди добувають також електролізом суміші солей, які містять хлориди MeCl_3 , NaCl , KCl або CaCl_2 . Всі лантаноїди – тугоплавкі сріблясто-білі метали, на повітрі вони швидко тьмяніють, покриваючись плівкою оксидів. Деякі їх властивості наведено в табл. 18.

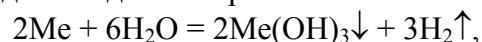
Таблиця 18- Фізичні властивості лантаноїдів

Лантаноїд	Густина, г/см ³	t _{пл} , °C	t _{кип} , °C	Лантаноїд	Густина, г/см ³	t _{пл} , °C	t _{кип} , °C
Ce	6,68	798	3467	Tb	8,23	1353	3041
Pr	6,77	935	3212	Dy	8,54	1407	2335
Nd	7,01	1024	3027	Ho	8,78	1460	2700
Pm	7,26	~1035	~3200	Er	9,05	1522	2510
Sm	7,54	1072	1800	Tm	9,31	1545	1727
Eu	5,26	826	1439	Yb	6,97	816	1193
Gd	7,90	1312	3000	Lu	9,84	1660	3315

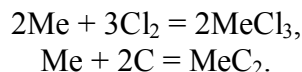
Привертають увагу аномально низькі густини, температури плавлення і кипіння європію Eu ($4f^7 5d^0 6s^2$) та ітербію Yb ($4f^{14} 5d^0 6s^2$). Очевидно, це пов'язано з меншою участю напівзаповненого (f^7) або завершеного (f^{14}) підрівня в металічному зв'язку.

Як і лантан, лантаноїди є досить активними металами. Внаслідок f-стиснення хімічна активність лантаноїдів дещо зменшується, стандартні електродні потенціали, які відповідають стану рівноваги $\text{Me}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Me}$, змінюються від –2,52 В у лантану і –2,42 В у церію до –2,25 В у

лютецію, їхні хімічні властивості подібні до властивостей лантану. Вони реагують з водою з виділенням водню, повільно – за кімнатної температури і швидко – під час нагрівання:



легко згоряють у повітрі з утворенням оксидів Me_2O_3 (лише церій на відміну від решти лантаноїдів під час згоряння утворює оксид CeO_2). Здатність до самозаймання невеликих часточок металів (пірофорність) використовують під час виготовлення "кремнів" для запальничок, трасуючих куль тощо. Усі метали легко реагують з галогенами, сіркою, вуглецем, воднем з утворенням сполук, аналогічних тим, які утворює лантан:

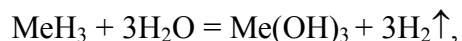


Вони легко розчиняються в кислотах:



крім HF і H_3PO_4 , оскільки в цьому разі метали покриваються захисними плівками нерозчинних фторидів і фосфатів.

Сполуки лантаноїдів за складом і властивостями подібні до сполук лантану. Гідриди лантаноїдів, склад яких може змінюватися від MeH_2 до MeH_3 , є енергійними відновниками. Подібно до гідридів лужноземельних металів вони швидко реагують з водою з виділенням водню:



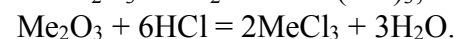
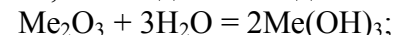
а також реагують з киснем.

Оксиди лантаноїдів Me_2O_3 – це міцні сполуки, переважно тугоплавкі. Вони характеризуються високими значеннями теплоти утворення (табл. 19).

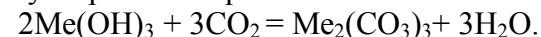
Таблиця 19- Теплота утворення оксидів лантаноїдів

Оксид	$-\Delta H^0_f$, кДж/моль	Оксид	$-\Delta H^0_f$, кДж/моль	Оксид	$-\Delta H^0_f$, кДж/моль
CeO_2	1095	Eu_2O_3	1640	Er_2O_3	1900
Ce_2O_3	1810	Dy_2O_3	1860	Tm_2O_3	1885
Pr_2O_3	1900	Ho_2O_3	1880	Yb_2O_3	1810
Nd_2O_3	1800	Gd_2O_3	1810	Lu_2O_3	1880

Оксиди лантаноїдів мають основні властивості, добре розчиняються в кислотах, взаємодіють з водою:

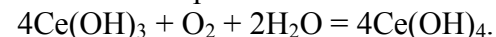


Одержані за реакціями обміну із солей або взаємодією Me_2O_3 з водою гідроксиди мають типові основні властивості. Вони реагують навіть зі слабкими кислотами з утворенням солей і здатні зв'язувати вуглекислий газ з утворенням карбонатів:



У ряду гідроксидів від $\text{Ce}(\text{OH})_3$ до $\text{Lu}(\text{OH})_3$ у зв'язку зі зменшенням радіусів іонів Me^{3+} дещо послаблюється основний характер гідроксидів, зменшуються їхня термічна стійкість, розчинність у воді. Так, добуток розчинності $\text{La}(\text{OH})_3$ становить $1 \cdot 10^{-19}$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ – $1 \cdot 10^{-20}$ і далі зменшується до $2,5 \cdot 10^{-24}$ для $\text{Lu}(\text{OH})_3$. Нітрати, сульфати, хлориди лантаноїдів розчинні у воді, а їхні фториди, карбонати та фосфати нерозчинні. Іони лантаноїдів Me^{3+} у водних розчинах мають певне забарвлення. Незабарвленими є іони Me^{3+} з конфігурацією $4f^0$ (La^{3+}), $4f^7$ (Gd^{3+}), $4f^{14}$ (Lu^{3+}), а також $4f^1$ (Ce^{3+}), $4f^{13}$ (Yb^{3+}). На відміну від іонів d-елементів у спектрах іонів лантаноїдів простежуються вузькі смуги, причому їх положення мало залежить від природи партнерів по зв'язку. Всі іони Me^{3+} , крім Lu^{3+} , мають неспарені електрони і виявляють парамагнітні властивості. На магнітні властивості сполук партнери по хімічному зв'язку також не впливають. Все це підтверджує незначну участь f-орбіталей в утворенні хімічних зв'язків. Координаційні числа іонів лантаноїдів Me^{3+} змінюються від 6 до 12, найхарактернішими є 7, 8 і 9. Для лантаноїдів зі ступенем окиснення +3 характерним є утворення подвійних солей, наприклад $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Me}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Відмінність у розчинності цих солей використовують для розділення лантаноїдів.

Сполуки лантаноїдів (IV) відомі для церію, тербію та празеодиму. Порівняно стійким цей ступінь окиснення є для церію. Як уже зазначалося, внаслідок взаємодії металічного церію з киснем утворюється оксид CeO_2 . Гідроксид $\text{Ce}(\text{OH})_3$ легко окиснюється навіть за звичайних умов киснем повітря:



Гідроксид церію (IV) $\text{Ce}(\text{OH})_4$ – желатиноподібна маса жовтого кольору, яка має змінний склад $(\text{CeO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$. Оксид і гідроксид церію (IV) виявляють переважно основні властивості. Так, CeO_2 повільно

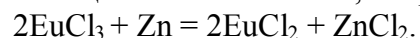
розчиняється в сильних кислотах, швидкість реакцій з кислотами зростає в разі додавання відновників. Під дією сильних кислот на $\text{Ce}(\text{OH})_4$ утворюються розчини оранжевого кольору, які містять аквакомплекс $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$. Відомі деякі солі Ce (IV), наприклад сульфат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, перхлорат $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$.

У кислому середовищі сполуки Ce (IV) є сильними окисниками. У стані рівноваги $\text{Ce}^{4+} + 1\text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$ в розчині хлорної кислоти стандартний електродний потенціал становить 1,70В. Так, церій (IV) здатний окиснити іони Cl^- :



Тербій (IV), а особливо празеодим (IV), дуже малостійкі, для них відомі тільки відповідні оксиди і фториди.

Ступінь окиснення +2 найстійкіший для європію. Іон Eu^{2+} можна добути відновленням Eu^{3+} цинком або магнієм, наприклад:



За хімічними властивостями сполуки Eu (II) подібні до сполук Ba (II). Сульфат EuSO_4 і карбонат EuCO_3 не розчинні у воді, а гідроксид $\text{Eu}(\text{OH})_2$ розчиняється добре. Іон Eu^{2+} окиснюється на повітрі. Іони Sm^{2+} і Yb^{2+} можна одержати під дією амальгами натрію на розчини солей Sm (III) і Yb (III). Іони Sm^{2+} і Yb^{2+} у водному розчині нестійкі, досить швидко окиснюються, відновлюючи водень. Ще менш стійкими є сполуки Tm (II) і Nd (II).

Незважаючи на невеликий вміст у земній корі й труднощі, пов'язані з розділенням і очищенням сполук лантаноїдів, вони застосовуються дедалі ширше. Рідкісноземельні метали є цінними легуючими компонентами чавунів, сталей, титанових, магнієвих та мідних сплавів. Це пояснюється високою спорідненістю цих металів до Оксигену та інших неметалів (Сульфору, Фосфору, Нітрогену), що дає змогу розкиснити метали, тобто зв'язати і перевести в шлаки небажані домішки, в тім числі і газу, що спричинюють утворення раковин. У разі застосування лантаноїдів як легуючих компонентів добувають ковкий чавун. Оксиди лантану і лантаноїдів використовують як каталізатори і промотори каталізаторів. Лантаноїди є складовою частиною багатьох лазерних матеріалів. Сплави на основі чистих гадолінію і диспрозію застосовують як робочі тіла – холодоагенти екологічно чистого криогенного обладнання. Рідкісноземельні метали мають унікальні магнітні властивості, їх застосовують для виготовлення високоякісних магнітів. Крім того, сполуки лантаноїдів є компонентами

високотемпературної надпровідникової кераміки. Лантаноїди та їхні сполуки все ширше застосовуються для виготовлення нової техніки, високотехнологічного обладнання.

Актиноїди

У наступних після актинію чотирнадцяти елементів сьомого періоду заповнюється електронами 5f-підрівень, і аналогічно лантаноїдам вони належать до сімейства актиноїдів. Відмінність полягає у більшій енергетичній близькості 5f- і 6d-підрівнів, особливо в актиноїдів, що містяться на початку ряду. В міру зростання заряду ядра атома енергія 5f-підрівня зменшується швидше, ніж 6d-підрівня, тому 5f-підрівень поступово стає енергетично вигіднішим.

Перші елементи сімейства актиноїдів є одночасно як f-, так і d-елементами, тобто валентні електрони в їхніх атомах розміщені частково на 5f- і на 6d-підрівнях. Крім того, валентними в них є електрони останнього енергетичного рівня (7s²). Так, в атомі торію Th валентні електрони розміщені ще переважно на 6d-підрівні, електронна конфігурація валентних підрівнів $5f^0 6d^2 7s^2$. В атомах наступних елементів протактинію Pa та урану U валентні електрони розподілені між 5f- і 6d-підрівнями, крім того, два електрони розміщені на 7s-підрівні: протактиній Pa – $5f^2 6d^1 7s^2$ або $5f^1 6d^2 7s^2$, уран U – $5f^3 6d^1 7s^2$. Однак, починаючи з непунію Np, 5f-підрівень стає дещо енергетично вигіднішим, і валентні електрони розміщуються на 5f- і 7s-підрівнях: непуній Np – $5f^5 6d^0 7s^2$, плутоній Pu – $5f^6 6d^0 7s^2$, америцій Am – $5f^7 6d^0 7s^2$. У наступного за америцієм елемента кюрію Cm, як і у сьомого лантаноїду – гадолінію Gd, в зв'язку з підвищеною стійкістю наполовину заповненого f-підрівня атома один електрон знову з'являється на 6d-підрівні: кюрій Cm – $5f^7 6d^1 7s^2$. Далі у берклію Bk можливі два енергетично близькі стани: Bk $5f^8 6d^1 7s^2$ або $5f^9 6d^0 7s^2$. У важких актиноїдів від каліфорнію Cf до нобелію No 5f-підрівень атома енергетично вигідніший, ніж 6d: каліфорній Cf – $5f^{10} 6d^0 7s^2$, ейнштейній Es – $5f^{11} 6d^0 7s^2$, фермій Fm – $5f^{12} 6d^0 7s^2$, менделевій Md – $5f^{13} 6d^0 7s^2$, нобелій No – $5f^{14} 6d^0 7s^2$. У нобелію No заповнення 5f-підрівня завершується, тому в атомі останнього актиноїду лоуренсію Lr знову на 6d-підрівні з'являється один електрон: Lr – $5f^{14} 6d^1 7s^2$.

Отже, аналогічно лантаноїдам, електронні конфігурації валентних підрівнів атомів майже усіх актиноїдів можна подати формулою: $5f^{k+1} 6d^0 7s^2 - 5f^k 6d^1 7s^2$, де k – номер актиноїду, якщо торій Th вважати першим (k = 1). Другий із цих варіантів реалізується для урану U, кюрію

Cm, лоуренсію Lr, в одному з варіантів розподілу електронів у атомах протактинію Pa та берклію Bk; перший варіант – у більшості інших актиноїдів. Цій формулі не відповідає тільки розподіл електронів у атомі торію Th та один зі станів атома протактинію Pa, в яких на d-підрівні можуть перебувати два електрони.

Ступені окиснення важких актиноїдів, у яких 5f-підрівень атомів вже енергетично вигідніший, ніж 6d, аналогічні ступеням окиснення лантаноїдів. Тобто, починаючи з америцію Am, найхарактернішим стає ступінь окиснення +3. Водночас, оскільки перші елементи ряду актиноїдів – торій Th, протактиній Pa, уран U є і f-, і d-елементами, вони виявляють подібність не лише до інших f-елементів, а й до d-елементів відповідних підгруп, тому для цих елементів найхарактерніші ступені окиснення відповідно +4, +5 і +6. Усі 5f-електрони цих елементів можуть переходити на 6d-підрівень і брати участь в утворенні хімічних зв'язків. У наступних елементів – нептунію Np, плутонію Pu та америцію Am у зв'язку зі стабілізацією 5f-підрівня атомів значення характерних ступенів окиснення поступово зменшуються до +3: Np⁺⁵, Pu⁺⁴, Am⁺³.

Слід зазначити, що 5f-орбіталі мають значно більші розміри, ніж 4f-орбіталі. Вони разом із 6d- і 7s-орбіталями можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків, тому ступені окиснення актиноїдів взагалі більш різноманітні, ніж лантаноїдів (табл.20).

Таблиця 20 - Ступені окиснення актиноїдів і радіуси іонів Me³⁺

Елемент	Ступінь окиснення	Радіус іона Me ³⁺ , пм	Елемент	Ступінь окиснення	Радіус іона Me ³⁺ , пм
Th	+3, +4	108	Bk	+3, +4	98
Pa	+3, +4, +5	105	Cf	+2, +3	97,7
U	+3, +4, +5, +6	103	Es	+2, +3	
Np	+3, +4, +5, +6, +7	101	Fm	+2, +3	
Pu	+3, +4, +5, +6, +7	100	Md	+2, +3	
Am	+2, +3, +4, +5, +6	99	No	+2, +3	
Cm	+3, +4	98,5	Lr	+3	

У ряду актиноїдів, як і в ряду лантаноїдів, простежується зменшення радіусів атомів і іонів (ефект f-стиснення). Розміщення цих елементів у періодичній системі тривалий час було предметом дискусії. Торій Th, протактиній Pa, уран U, які за властивостями подібні до d-

елементів, спочатку були розміщені в побічних підгрупах відповідно IV, V та VI груп (у клітинках, де нині розміщені 104-, 105- і 106-й елементи). Уран довго був останнім елементом періодичної системи, але після відкриття перших трансуранових елементів нептунію Np, плутонію Pu та наступних за ними елементів, а також вивчення їхніх властивостей стало зрозуміло, що всі ці елементи подібні за хімічними властивостями до лантаноїдів. В атомах цих елементів заповнюється 5f-підрівень, тому за пропозицією американського вченого Г. Т. Сиборга вони були об'єднані в сімейство актиноїдів і за аналогією з лантаноїдами винесені з періодичної системи.

Усі актиноїди є радіоактивними. Найстабільніші ізотопи мають торій та уран, зокрема періоди напіврозпаду нуклідів ²³²Th, ²³⁵U та ²³⁸U відповідно становлять 1,39·10¹⁰, 7,1·10⁸ і 4,5·10⁹ років. Торій та уран містяться в земній корі, їхні молярні частки дорівнюють відповідно 6·10⁻⁵ і 2·10⁻⁵ %. Головними мінералами цих елементів є торит ThSiO₄ та ураніт U₃O₈ (або UO₂·2UO₃). Торій є складовою частиною мінералу монациту. Уран входить до складу багатьох мінералів: карнотиту KUO₂VO₄·nH₂O, настурану UO_{2,0-2,6} та ін. При цьому руди урану зазвичай містять не більше як 0,5 % корисного мінералу. Протактиній є незначною домішкою в уранових рудах, молярна частка цього елемента в земній корі становить лише 8·10⁻¹² %. Усі інші актиноїди в природі практично не трапляються, вони добуті штучно за ядерними реакціями. Трансуранові актиноїди були добуті завдяки ядерним реакціям.

Як уже зазначалося, торій та уран – два актиноїди, які містяться в земній корі (вміст протактинію незначний). Ці елементи добувають у промислових масштабах, і вони (особливо уран) є основою ядерної енергетики, тому далі детальніше розглянемо властивості цих металів та їхніх сполук. Головним джерелом торію є монацитовий пісок. Після обробки мінералу концентрованим розчином лугу не розчинні в ньому гідроксиди розчиняють у хлоридній кислоті. З цього розчину торій екстрагують розчином трибутилфосфату в гасі.

Природний уран являє собою суміш трьох радіоактивних ізотопів: ²³⁴U (0,006%), ²³⁵U (0,7%) і ²³⁸U (99,3%). Основне α-випромінювання з енергіями, відповідно, 4,84, 4,47 і 4,27 МеВ. Вихід супроводжуючого β- і γ-випромінювання відносно невеликий. Тому зовнішнє опромінення ураном особливої небезпеки не являє. Він стає небезпечним при внутрішньому попаданні в організм. Перехід урану з ґрунту в рослини незначний – коефіцієнти накопичення (К_н) для різних видів варіюють в

межах 10^{-4} – 10^{-3} . Надходження урану в організм людини можливе при його видобутку на рудниках і збагаченні на відповідних підприємствах. При надходженні урану в організмі з продуктами харчування його транспорт і засвоєння залежать від розчинності його сполук. Розчинні сполуки швидко всмоктуються у кров і розносяться по організму. Швидко він і виводиться з калом і сечею. У дорослої людини затримується лише близько 1% елементу, що надійшов, у дітей – дещо більше. Основні місця його накопичення – нирки, печінка, кістки. Періоди піввиведення (ТП/В) з цих органів для людини складають, відповідно, 16–32, 100–200 і 450 діб. Нирки найбільш піддаються його як радіаційній, так і хімічній дії. При надходженні через органи дихання (наприклад, з пилом уранової руди) затримується в легенях, що призводить до їх радіаційного ураження. За такого інгаляційного надходження ТП/В з легень складає 118–150 діб. Сполуки урану самі по собі токсичні. Тому у ранні періоди дії переважає хімічна токсичність елемента, а радіаційний фактор проявляється, як правило, пізніше. При тривалому надходженні сполук урану може розвинути хронічна форма променевої хвороби. Основний ізотоп ^{238}U , а також ^{235}U є родоначальниками радіоактивних родин. В процесі їх розпаду виникає низка радіоактивних ізотопів важких елементів, зокрема і таких, що визначають певний внесок у загальну дозу опромінення живих організмів – полонію і радону. Ізотоп ^{235}U є основною енергетичною сировиною для одержання ядерного пального і ядерної зброї.

Торій на 100% представлений ізотопом ^{232}Th , хоча і виявлені сліди природних ізотопів з масовими числами 227, 228, 230, 231, 234. Як і уран, ^{232}Th переважно α -випромінювач з середньою енергією частинок 4,07 МеВ. Торій може надходити в організм тільки при роботі з ним і в основному через органи дихання у вигляді аерозольних частинок чи газоподібних продуктів. Накопичується переважно в легенях, менше у печінці, нирках, селезінці, кістках. ^{232}Th також є родоначальником радіоактивної родини, в тому числі виникнення ізотопів радію, радону, полонію та інших. Зі сплаву ^{232}Th і збагаченого ^{235}U виготовляють твели (тепловиділяючі елементи) – ядерне паливо для атомних електростанцій.

Вміст радіонуклідів у земній корі і, відповідно, воді варіює у дуже широких межах, що визначається, головним чином, їх вмістом у земних породах. Осадкові породи – глини, вапняки, вугілля, як правило, слаборадіоактивні. Виверженні гірські породи – граніти, базальти містять значно більші кількості радіоактивних елементів. Відомі і

радіоактивні водні джерела. Природні радіонукліди ділять також на легкі та важкі. У групу важких природних радіонуклідів виділяють у зв'язку з високою радіотоксичністю нукліди радіоактивних родин – радіоактивні елементи і ізотопи атомною масою більше 200. Решта віднесена до легких природних радіонуклідів. Вміст найбільш значимих з них у ґрунтах: урану – $2,6\text{--}4 \times 10^{-4}\%$, торію – $5\text{--}12 \times 10^{-4}$; рослинах: ^{232}Th 4×10^{-3} , ^{238}U $2,4\text{--}6,0 \times 10^{-3}$; тваринах: ^{238}U $4,9\text{--}1,2 \times 10^{-2}$, ^{232}Th 4×10^{-3} , Бк/кг

Природні джерела іонізуючих випромінювань утворюють на Землі відносно постійне радіаційне поле. Це і є так званий природний радіаційний фон – рівень іонізуючого випромінювання на поверхні Землі, у приземному шарі атмосфери та інших об'єктах навколишнього середовища, який формується за рахунок випромінювання природних радіонуклідів та космічного випромінювання. Це та природна радіаційна обстановка, у котрій, меншою мірою останні мільйони років, існувало й розвивалося усе живе на нашій планеті. У різних регіонах Землі потужність природного радіаційного фону (ПРФ) в основному варіює в межах від 0,05 до 0,15 мкЗв.год⁻¹, складаючи у середньому 0,1 мкЗв.год⁻¹, тобто приблизно 10 мкР/год. Внесок у нього космічного випромінювання, який залежить від широти місцевості, на рівні моря більш-менш постійний – 0,01–0,03 мкЗв.год⁻¹. Решта, яка визначається випромінюванням природних радіонуклідів, варіює у більш широких межах, так як залежить від їх вмісту у поверхневих шарах земної кори.

Природні радіонуклідні аномалії – це місця скупчення природних радіонуклідів (звичайно урану, торію та продуктів їх розпаду), де рівень радіаційного фону у багато разів перевищує звичайний. На Землі найбільш відомими радіонуклідними аномаліями є м. Рамсер, що в Ірані (радіаційний фон досягає $5\text{--}10$ мкЗв.год⁻¹, штат Керала в Індії (до 1 мкЗв.год⁻¹), міста Гуарапуава та Посус-ди-Кандас в Бразилії ($1\text{--}2$ мкЗв.год⁻¹). На території колишнього СРСР провінцій з такою високою радіоактивністю немає, але є місця, де радіаційний фон досягає $0,5\text{--}0,6$ мкЗв.год⁻¹. Це – район озера Іссик-Куль у Киргизії, район біля міста Навої в Узбекистані, біля міста Шевченко у Казахстані, деякі регіони на Південному Уралі, район міста Ухта в Росії. В Україні чітко виражених природних радіонуклідних аномалій немає. Але у її східній частині вздовж Дніпра проходить Український кристалічний щит, який займає майже третину території країни, – вулканічна порода, насичена природними радіоактивними елементами – ураном та продуктами його розпаду. Там, де ведеться видобуток урану та звичайні гранітні розробки такі аномалії виникли. Найбільш відома з них знаходиться у

районі міста Жовті Води Дніпропетровської області, деякі місця у Кіровоградській, Житомирській, Донецькій областях.

У теперішній час радіаційний фон у більшості регіонів на території України за межами прямого впливу аварії на Чорнобильській АЕС коливається в основному в межах $0,10\text{--}0,18 \text{ мкЗв.год}^{-1}$ (до аварії він складав $0,05\text{--}0,10 \text{ мкЗв.год}^{-1}$, або $5\text{--}10 \text{ мкР/год}$). Збільшення потужності радіаційного фактору зумовлене надходженням у навколишнє середовище довгоживучих штучних радіонуклідів і у даній ситуації треба оперувати поняттям не природний радіаційний фон, а просто радіаційний фон.

Трофічний ланцюг – це шлях, яким радіонукліди надходять до організму людини. Протягом цього шляху відбувається трансформація радіоактивної речовини, можливий перехід радіонукліду з одного стану в інший, кількісна втрата радіонукліду. Харчові ланцюги бувають короткими і довгими. Короткі: атмосфера–людина, водойма–людина; довгі: атмосфера – ґрунт – рослина – тварина – людина; атмосфера–вода–рослина–тварина–людина. Можна виокремити і проміжні по довжині ланцюги: атмосфера–рослина–людина; атмосфера– водойма–людина і т.д. Іноді розглядають трофічні ланцюги не тільки по відношенню до людини, але й тварин, рослин. Чим довший трофічний ланцюг, тим менше радіоактивності надійде до організму людини. Тому що концентрація радіонуклідів під час міграції від однієї ланки (об'єкту) до іншої, як правило, зменшується. Наприклад, концентрація більшості радіонуклідів в рослинах на одиницю маси нижча, ніж у ґрунті, на якому ростуть ці рослини; наявність радіоактивності в молоці і м'ясі нижча, ніж у рослинах, що складають кормовий раціон; в тканинах людини менша, ніж у раціоні харчування. Проте існують і протилежні випадки. Зокрема, вміст таких радіонуклідів як ^{90}Sr або ^{137}Cs при переході з ґрунту в рослини у деяких випадках, наприклад, на бідних дерново-підзолистих, торф'яно-болотних ґрунтах у вегетативній масі люпину та деяких інших рослинах, може збільшуватись. Кількість ^{131}I у щитоподібній залозі хребетних на одиницю маси цього невеликого органу у десятки і сотні разів може перевищувати його концентрацію у природному середовищі. У такому разі говорять про акумуляцію радіонуклідів.

Мірою нагромадження радіонуклідів в організмах є коефіцієнт накопичення, який звичайно позначають аббревіатурою КН. Він являє собою співвідношення між вмістом радіонукліду в організмі (Бк/кг) до його концентрації у середовищі (субстраті) (Бк/кг). Так, коефіцієнт

накопичення радіонукліду рослинами – це співвідношення між його кількістю в одиниці маси рослини та вмістом у такій самій кількості ґрунту; у випадку тварин – співвідношення кількості радіонукліду в одиниці маси органів тварин (молока, м'яса) та в рівноцінному обсязі кормів.

З цією ж метою використовують коефіцієнт переходу ($K_{\text{п}}$). Для оцінки переходу радіонуклідів з ґрунту в рослини він розраховується як відношення кількості радіонукліду в одиниці маси продуктивних органів (Бк/кг) до його кількості в одному квадратному метрі орного шару, на якому вирощуються рослини (кБк/м^2). Обидва коефіцієнти добре узгоджуються між собою, хоча розташовуються у різних числових діапазонах.

У загальному вигляді схему шляхів міграції радіоактивних речовин в об'єктах навколишнього середовища показано на рис. 1. Згідно з нею радіоактивні речовини, які випадають на земну поверхню, концентруються у трьох головних об'єктах – ґрунті, рослинах і водоймах. Для спрощення схеми у неї навмисно не включені такі специфічні сільськогосподарські об'єкти як рілля, луки, пасовища, ліс, вважаючи їх, можливо, дещо умовно, за різновидності перших двох об'єктів.

З поверхні ґрунту радіоактивні речовини, розчиняючись у воді атмосферних опадів чи поливних водах або ж механічно з током води пересуваються до більш глибоких шарів. Радіоактивні опади у вигляді аерозольних частинок з питомою масою, як правило, більше одиниці, потрапляючи на поверхню водойм, досить швидко опускаються на дно, концентруючись у мулових відкладах, де їх може нагромаджуватись до 95–98% від кількості, що випала на водне дзеркало. Проте частина їх з часом розчиняється у воді, тим самим забруднюючи її.

Радіоактивні речовини, що потрапляють на рослини, можуть бути адсорбовані їх поверхнею шляхом дифузії або ж проникати всередину рослин через продихи, залучатися у транспортні шляхи метаболізму і нагромаджуватися в органах, які мають господарське і харчове значення. Велика, якщо не основна, частина радіоактивних речовин надходить до рослин через кореневу систему з ґрунту. Деяка частина таких речовин може потрапляти до рослин із забруднених водойм під час підтоплення, а також внаслідок зрошення. Забруднені рослини є головним джерелом надходження радіоактивних речовин до організму сільськогосподарських тварин разом із кормами. Ще одне джерело таких речовин – це вода відкритих водойм.

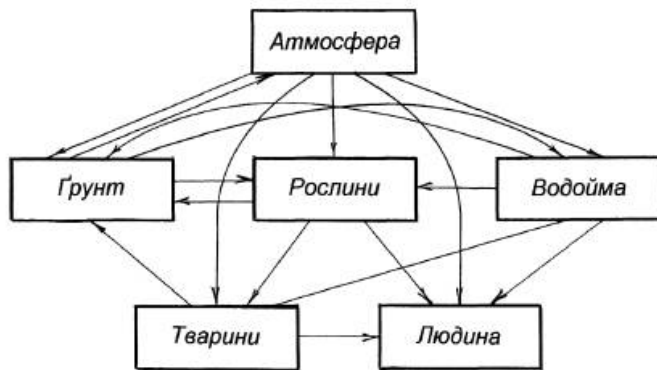


Рисунок 1. Схема шляхів міграції радіонуклідів в об'єктах навколишнього середовища

Нарешті, радіоактивні речовини можуть потрапляти до організму людини разом із продуктами тваринного і рослинного походження та з водою. Вважається, що головним їх джерелом (до 70%) є продукція тваринництва, особливо молоко та деякі молочні продукти. Проте в деяких регіонах до 50% радіоактивних речовин може надходити з продуктами рослинного походження, переважно з картоплею і овочами. Частка інгаляційного шляху, тобто через органи дихання, після припинення випадання радіоактивних опадів невелика.

Але, надходячи з кормами до тварин, переважна частина радіоактивних речовин не засвоюється і не потрапляє до продукції тваринного походження, а разом з екскрементами повертається до ґрунту і може знову надходити до рослин. Таким же чином можуть повертатися до ґрунту разом з компостами, золою та іншими залишками радіоактивні речовини, що нагромаджуються в рослинах. Подібні зворотні зв'язки можуть виникати і між іншими ланками харчових ланцюжків, наприклад, від рослин і людини до води, від людини до ґрунту. Проте внесок їх у міграцію в цих напрямках відносно невеликий і вони не позначені на схемі.

Схему шляхів міграції радіонуклідів в об'єктах навколишнього середовища можна деталізувати, розглядаючи камерну модель переносу радіонуклідів трофічними ланцюгами (рис. 2). Схеми на рис. 1 і 2 не альтернативні, не суперечать одна одній. Перша схема легко може бути

доповнена другою. Більш того, і друга може бути доповнена першою, хоча та і здається дещо спрощеною. Наприклад, зворотними зв'язками рослина – ґрунт, тварини – ґрунт, вода–рослини (полив дощуванням), які добре відображені на схемі рис.1. Крім того, схема на рис. 2 ігнорує аеральне (через надземні органи) надходження радіонуклідів в рослини. Адже, в період випадіння радіоактивних опадів цей шлях надходження є основним. Так, у вегетаційний період 1986 р. цим шляхом до рослин надходило понад 90% радіонуклідів. Певну роль цей шлях відіграє і тепер за рахунок вторинного (вітрового) підйому.

Крім того, в основі обох схем лежить припущення, що первинним джерелом радіонуклідного забруднення є атмосфера, як це дійсно буває при більшості радіаційних аварій, випробуваннях атомної зброї та деяких інших ситуаціях. Але джерелом первинного забруднення можуть стати і водойми.

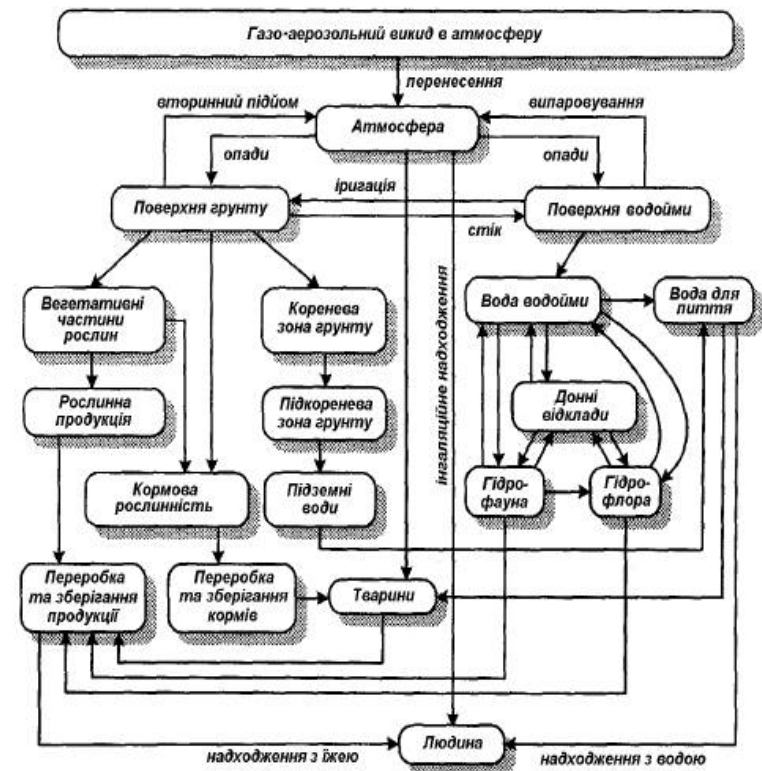


Рисунок 2. Міграція радіонуклідів трофічними ланцюгами при викиді їх в атмосферу

І на основі наведених схем міграції, особливо першої, не важко уявити шляхи міграції радіонуклідів: вода звичайними шляхами надходить до тварин і людини, через іригаційні системи безпосередньо до рослин при дощуванні або через ґрунт, забруднюючи і його; під час весняних повеней річка і озеро затоплюють береги і заплави, які висихають влітку і під час пилового підйому стають джерелом забруднення нижніх шарів атмосфери і знову ґрунту, рослин, водойм, тварин і людини.

Можна згадати також, що протягом багатьох 50–60-х років минулого століття у багатьох країнах розповсюдженою практикою було скидання рідких і твердих радіоактивних відходів в моря і океани. А деякі ядерні підприємства здійснюють це дотепер. Так, у Великій Британії ядерний комплекс „Селлафілд”, на АЕС якого у 1957 р. відбулася аварія, з 1951 р. здійснює планові скиди низько радіоактивних рідких відходів трубопроводами у Ірландське море, а французьке підприємство „Кожема” – у протоку Ла-Манш. Подальша доля радіонуклідів визначається морськими течіями. Обходячи Велику Британію з півдня і сходу, радіонукліди цих підприємств надходять у Північне море, далі через Датські протоки проникають в Балтику, північні моря, що омивають Норвегію, Росію, аж до Баренцове моря.

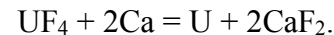
Рух радіоактивних речовин на суходолі шляхами трофічних ланцюгів рослина–людина, рослина–тварина–людина, ґрунт–рослина–тварина–людина відбувається так швидко, що навіть ті радіонукліди, що „живуть” порівняно недовго, тобто період піврозпаду яких становить усього декілька діб, наприклад згаданий ¹³¹I, можуть накопичуватись в людському організмі в значних кількостях.

В умовах виключення прямого вжитку забрудненої води рослинами, тваринами, людиною шляхи міграції розчинених у ній радіоактивних речовин стають дещо довшими і можуть надходити шляхом вода–планктон–бентос–невеликі риби–промислові риби–тварини чи людина або ж більш коротким шляхом – вода–водні рослини–риба–тварини чи людина. Внаслідок цього харчова продукція прісних і морських водойм містить в своєму складі меншу кількість радіоактивних речовин, ніж продукція, яка виробляється на суші.

Практичне значення вивчення поведінки радіоактивних речовин, зокрема штучних, у навколишньому середовищі насамперед обумовлене можливими радіаційними наслідками їх попадання у харчові продукти. В загальній системі досліджень їх міграції в біосфері найважливіше місце належить вивченню поведінки в трофічних ланцюгах за участю

сільськогосподарських рослин та продуктивних сільськогосподарських тварин тому, що споживання продуктів рослинного та тваринного походження, забруднених радіоактивними речовинами, є головним чинником внутрішнього опромінення людини.

Для добування урану після збагачення на руду діють нітратною або сульфатною кислотою за наявності окисника, наприклад манган (IV) оксиду MnO₂. З цих розчинів уран екстрагують розчином трибутилфосфату в гасі, діетиловим ефіром або іншими органічними розчинниками. Використовують також іонообмінні методи. Далі торій та уран найчастіше переводять у фториди ThF₄ і UF₄, з яких добувають торій, відновлюючи його кальцієм, а уран – кальцієм або магнієм, наприклад:

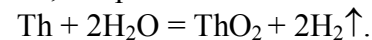


Реакція UF₄ з кальцієм відбувається енергійніше, але магній дешевший, ніж кальцій, крім того, він більш леткий, тому домішки магнію легше видаляти нагріванням урану у вакуумі. Обидва метали можна також добувати електролізом розплаву, який містить фторидні комплекси K[MeF₅], а також хлориди лужних металів і хлорид кальцію (для зменшення температури плавлення).

Торій та уран – сріблясто-білі тверді метали, на повітрі швидко покриваються темною плівкою оксидів і нітридів. Деякі фізичні властивості металічних торію та урану наведено нижче:

Властивість	Th	U
Густина, г/см ³	11,72	19,05
Температура плавлення, °C	1750	1132

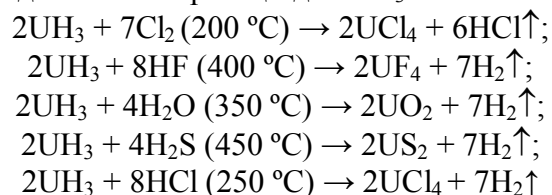
Торій та уран – хімічно активні метали, уран дещо активніший. Так, обидва метали реагують з водою з витісненням водню й утворенням оксидів MeO₂, наприклад:



Торій швидко реагує із хлоридною кислотою і царською горілкою, повільно – з нітратною, сульфатною і фторидною кислотами. Уран легко розчиняється в хлоридній та нітратній кислотах, повільно – у фторидній кислоті. Обидва метали енергійно реагують з багатьма неметалами. З воднем торій реагує під час нагрівання, а уран – за звичайних умов з утворенням сполук, склад яких наближається до MeH₃. З киснем торій утворює оксид ThO₂, а уран – низку сполук, склад яких змінюється від UO₂ до UO₃, зокрема U₃O₈ (UO₂·2UO₃), із фтором –

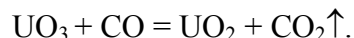
фториди ThF_4 і UF_4 (за умови надлишку фтору – UF_6); із хлором – хлориди ThCl_4 та UCl_4 (за умови надлишку хлору – UCl_5 , який легко розкладається на UCl_4 та UCl_2). Торій і уран здатні взаємодіяти з азотом, сіркою та іншими неметалами.

Гідриди торію та урану – чорні порошки. Склад гідриду урану відповідає формулі UH_3 . Гідриди дуже активні, є дуже сильними відновниками, UH_3 самозаймається на повітрі. Гідрид UH_3 використовують як вихідну речовину для синтезу багатьох сполук урану. Наведемо деякі типові реакції для UH_3 :



Оксид ThO_2 – дуже термічно стійка речовина білого кольору, температура її плавлення становить $3050\text{ }^\circ\text{C}$. З розбавленими розчинами кислот він практично не реагує, а під час нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою легко перетворюється на сульфат. Луги не взаємодіють з ThO_2 навіть у разі сплавлення.

Гідроксид $\text{Th}(\text{OH})_4$ добувають за реакціями обміну із солей. Він не реагує з лугами, тобто має типові основні властивості. Цим він відрізняється від інших гідроксидів $\text{Me}(\text{OH})_4$ чотиривалентних елементів, які розміщені в періодичній системі до торію. Це пояснюють порівняно великим радіусом іона Th^{4+} . Оксид UO_2 можна добути відновленням UO_3 :



Гідроксид $\text{U}(\text{OH})_4$ має блідо-зелене забарвлення й подібно до $\text{Th}(\text{OH})_4$ – основні властивості. На відміну від ThO_2 і $\text{Th}(\text{OH})_4$ відповідні сполуки урану мають відновні властивості. Так, у реакціях UO_2 і $\text{U}(\text{OH})_4$ з нітратною кислотою утворюється сполука U(VI) – нітрат діоксоурану $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Солі торію (IV) мало піддаються гідролізу, що зумовлено достатньо вираженими основними властивостями гідроксиду $\text{Th}(\text{OH})_4$. Як вихідну сполуку для синтезу інших сполук Th (IV) зазвичай використовують $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, – безбарвні добре розчинні у воді кристали.

Фториди MeF_4 можна добути під дією HF на метали, оксиди MeO_2 або гідриди. Ці сполуки мало розчинні у воді, тугоплавкі, здатні до утворення комплексів, наприклад $\text{K}[\text{MeF}_5]$, $\text{K}_2[\text{MeF}_6]$, $\text{K}_3[\text{MeF}_7]$.

Для добування хлоридів і бромідів MeCl_4 і MeBr_4 використовують нагрівання суміші MeO_2 , з вуглецем у середовищі відповідного галогену, або в парі CCl_4 , CBr_4 . Хлорид UCl_4 і бромід UBr_4 – досить леткі сполуки. Йодиди MeI_4 можна добути взаємодією простих речовин. Всі галогеніди, за винятком фторидів, добре розчинні у воді.

Добутки розчинності гідроксидів $\text{Th}(\text{OH})_4$ і $\text{U}(\text{OH})_4$ становлять відповідно 10^{-35} і 10^{-52} . Сполуки Th (IV) найчастіше безбарвні, а U (IV) – мають зелений колір. Властивості деяких солей торію (IV) та урану(IV) наведено в табл. 21.

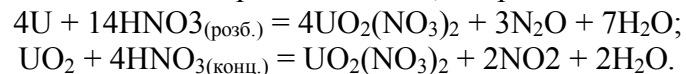
Для солей Th (IV) і U(IV) характерні реакції утворення комплексів. Найповніше ці комплекси вивчені для Th (IV) . Так, нітрат і сульфат торію (IV) під дією відповідних солей одновалентних металів MeI утворюють комплекси складу $\text{Me}^1[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]$, $\text{Me}^1_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{Me}^1_2[\text{Th}(\text{SO}_4)_3]$, $\text{Me}^1_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4]$ та $\text{Me}^1_8[\text{Th}(\text{SO}_4)_6]$. Внаслідок взаємодії солі торію (IV) з Na_2CO_3 утворюється осад нерозчинного $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, який під дією надлишку розчину Na_2CO_3 розчиняється з утворенням легкорозчинного карбонату $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$.

Таблиця 21 - Фізичні властивості галогенідів торію та урану

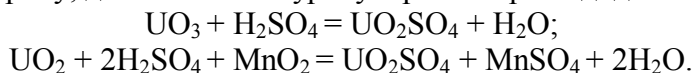
Сполука	Колір	Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	Температура кипіння, $^\circ\text{C}$
ThF_4	Безбарвний	1100	1680
ThCl_4	Безбарвний	770	922
ThBr_4	Безбарвний	678	880
ThI_4	Жовтий	566	837
UF_4	Зелений	1063	1450
UCl_4	Зелений	589	792
UBr_4	Коричневий	619	766
UI_4	Чорний	Розкладається за $t = 520\text{ }^\circ\text{C}$ з утворенням UI_3 і I_2	

Чорний сульфід торію ThS_2 ($t_{\text{пл}} = 1925\text{ }^\circ\text{C}$) можна одержати взаємодією простих речовин, сульфід US_2 – дією H_2S на гідрид або оксид U_3O_8 за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Сульфід торію ThS_2 реагує, а US_2 розкладається під дією води.

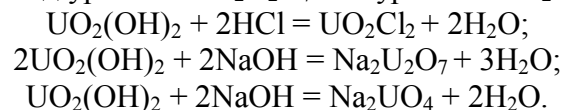
Для урану (VI) найхарактернішими є солі діоксоурану (застаріла назва – солі уранілу), які містять катіон UO_2^{2+} . Нітрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n = 2, 3, 6$) утворюється внаслідок розчинення металічного урану або будь-яких його оксидів в нітратній кислоті, наприклад:



Число молекул кристалізаційної води, що входить до складу цього нітрату, зменшується в міру зростання концентрації нітратної кислоти. Сульфат $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ добувають взаємодією сульфатної кислоти з оксидами урану; для окиснення урану в разі потреби додають окисники:



Під дією лугів на розчинні солі діоксоурану утворюється нерозчинний гідроксид $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, який має амфотерні властивості. З кислотами знову утворюються солі діоксоурану UO_2X_2 , з водними розчинами лугів – діуранати $\text{Me}^1_2\text{U}_2\text{O}_7$ або уранати Me^1_2UO_4 :



Діуранати та уранати погано розчиняються у воді. Із солей діоксоурану UO_2^{2+} у воді добре розчиняються солі, що містять аніони F^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} . Ці солі виділяються з води у вигляді кристалогідратів. Нерозчинними є йодат, фосфат, оксалат діоксоурану. Для іона UO_2^{2+} характерне утворення комплексних сполук, наприклад, $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{F}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ і $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Утворення малорозчинних комплексних ацетатів використовують в аналітичній хімії для визначення іонів Na^+ у розчинах. Оксид урану UO_3 має оранжевий, а гідроксид діоксоурану $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ – жовтий колір, добуток розчинності останнього становить 10^{-22} . Відомі також нітрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$); перхлорат $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$), хлорид UO_2Cl_2 ($t_{\text{пл}} = 578^\circ\text{C}$). Фторид UF_6 ($t_{\text{пл}} = 57^\circ\text{C}$) має будову викривленого октаедра, в якому довжина зв'язку dU–F становить 198 пм; хлорид UCl_6 ($t_{\text{пл}} = 177^\circ\text{C}$) має темно-зелений колір, довжина зв'язку dU–Cl становить 241-251 пм.

Контрольні питання і задачі

1. Основні шляхи міграції радіоактивних речовин в об'єктах навколишнього середовища і сільського господарства.

2. Поняття трофічного, або харчового, ланцюга.
3. Коефіцієнт накопичення і коефіцієнт переходу радіонукліду.
4. Чинники, що визначають міграцію радіонуклідів в атмосфері.
5. Основні види міграції радіонуклідів в ґрунті.
6. Вплив фізико-хімічних властивостей радіонуклідів на їхню міграцію в ґрунті.
7. Значення механічного та мінералогічного складу ґрунту в міграції радіонуклідів.
8. Вплив агрохімічних властивостей ґрунту на міграцію радіонуклідів та їхній перехід в рослини.
9. Вплив погодно-кліматичних умов на міграцію радіонуклідів.
10. Шляхи надходження радіонуклідів у рослини.
11. Особливості позакореневого надходження радіонуклідів в рослини.
12. Фактори, що впливають на перехід радіонуклідів з ґрунту в рослини.
13. Природні джерела радіоактивних ізотопів і речовин.
14. Радіоактивні ізотопи, що утворюють родини, та їх похідні.
15. Характеристики основних дозоутворюючих природних радіонуклідів.
16. Компоненти природного радіаційного фону.
17. Природні радіонуклідні аномалії.
18. В земній корі $5 \times 10^{-4}\%$ природного урану. Визначити, якій кількості вугілля теплотворною спроможністю 3×10^7 Дж/кг еквівалентний уран, який міститься в 1т землі, якщо 1кг нестабільного урану-235, який складає 0,72% природного урану, виділяє енергію $8,2 \times 10^{13}$ Дж.

ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ В ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Визначення мікроелементів у ґрунтах і донних відкладах. В ґрунтах та донних відкладах найчастіше визначають загальний вміст та рухомі форми мікроелементів. Для цього пробу ґрунту або донних відкладів розкладають дією суміші концентрованих азотної, соляної і сірчаної кислот та пероксиду водню при нагріванні. Для розкладання 1 г проби потрібно 1,2 мл сірчаної кислоти, 2 мл азотної кислоти, 2 мл соляної кислоти та 1,5 мл пергідролю (30% H_2O_2). Надлишок кислот випарюють до виділення густих парів сульфур (VI) оксиду, залишок розчиняють у дистильованій воді, переносять у мірну колбу на 100 або 200 мл і доводять об'єм до риски. З цього розчину відбирають аліквоти

для визначення вмісту мікроелементів. До 20 г проби додають 200 мл ацетатно-амонійного буферного розчину з рН 4,8 (до 108 мл 98% оцтової кислоти додають 500-600 мл дистильованої води. Потім 75 мл 25% розчину аміаку, перемішують і доводять об'єм водою до 1 л), збовтують 1 год. і фільтрують витяжку через фільтр «біла стрічка». Фільтрат випарюють у фарфоровій чашці на водяній бані до 5-10 мл, додають 5 мл концентрованої азотної кислоти і 2 мл 30% розчину пероксиду водню і випарюють до вологих солей. Знову додають такі ж кількості азотної кислоти і пероксиду водню і випарюють досуха. При цьому органічні сполуки, які заважають визначенню мікроелементів, розкладаються. Сухий залишок розчиняють у 5% розчині азотної або сірчаної кислоти при нагріванні, фільтрують у мірну колбу на 100 мл і доводять об'єм дистильованою водою до мітки. В аліквотних частинах цього розчину визначають мікроелемент.

Вміст мікроелементів у мг/кг ґрунту або донних відкладах визначають за формулою:

$$X = 1000av/gv_1,$$

де а – кількість мікроелемента, знайдена фотометричним методом, мг;

v- загальний об'єм витяжки, мл;

g-маса наважки сухої проби, мг;

v₁ – об'єм аліквоти, мл.

Загальний вміст мангану в природних водах визначають фотометричним методом, окислюючи іони мангану (II) до MnO₂ персульфатом. Розчинені і нерозчинені форми мангану визначають у не фільтрувальній та фільтрувальній пробах води відповідно. Роздільне визначення не закомплексованих та зв'язаних у комплексні сполуки іонів мангану можна провести хемілюмінесцентним методом. Якщо воду не аналізують одразу після відбору проби, то її консервують додаванням 5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л води. Результати аналізу виражають у мг Mn /л.

Фотометричне визначення марганцю після окиснення персульфатом. Метод ґрунтується на окисненні іонів мангану (II) до MnO₂ персульфатом амонію у кислому середовищі в присутності каталізатора – іонів срібла:



Чутливість методу становить 50 мкг Mn /л. Оптичну густину розчинів вимірюють при 540 нм. Визначенню заважають хлорид-іони, велика кількість органічних сполук та іони заліза (III) при концентрації понад 5 мг/л. Іони міді, нікелю та дихромату заважають тільки при великих

концентраціях, що нехарактерно для природних вод. Впливу хлоридів при їх вмісті до 50 мг позбуваються випарюванням проби води з азотною кислотою. Якщо концентрація хлорид-іонів вища за наведену і, крім того, у воді є велика кількість органічних сполук (ХСК понад 16 мг/л), то їх видаляють випарюванням проби з сумішшю сірчаної та азотної кислот: до 100 мл проби додають 5 мл сірчаної кислоти (1:1) і випарюють. Сухий залишок змочують невеликою кількістю двічі перегнаної дистильованої води, приливають 5 мл концентрованої азотної кислоти і знову випарюють досуха. До сухого залишку приливають 5 мл концентрованої азотної кислоти, 10 мл гарячої двічі перегнаної дистильованої води і фільтрують розчин через паперовий фільтр «синя стрічка». Вплив іонів заліза (III) при концентрації понад 5 мг/л усувають додаванням 1 мл концентрованої фосфорної кислоти до проби води перед окисненням персульфатом. Цим запобігають також випадінню в осад діоксиду мангану.

У фарфорову чашку переносять 100 мл або інший об'єм проби природної води, залежно від очікуваного вмісту мангану, приливають 2 мл розчину азотної кислоти (1:1), випарюють на водяній бані досуха, знову додають 2 мл азотної кислоти і знову випарюють. Цю операцію повторюють тричі. Залишок розчиняють у 10 мл гарячої двічі перегнаної дистильованої води, яку злегка підкислюють азотною кислотою, і фільтрують у конічну колбу на 100 мл через фільтр «синя стрічка». Фільтр з осадом промивають до кипіння, додають 0,1 г персульфату амонію і кип'ятять протягом 10 хв. для зруйнування органічних сполук. Потім приливають 2-3 краплини 1% розчину нітрату срібла, ще невелику кількість персульфату амонію і кілька хвилин кип'ятять. При цьому з'являється рожеве забарвлення розчину, зумовлене утворенням іонів MnO₄⁻. Розчин у колбі охолоджують і переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до риски бідистиліатом і вимірюють оптичну густину при 540 нм у кюветі з товщиною шару 5 см відносно бідистиліату.

Концентрацію мангану в мг/л знаходять за градувальник графіком. Для його побудови у мірні колби на 100 мл приливають 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 мл стандартного розчину перманганату калію з концентрацією 0,01 мг Мпл, доводять об'єм водою до риски і перемішують. Вміст мангану в цих розчинах відповідно дорівнює 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мг.

Концентрацію мангану обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a/v,$$

де v – об'єм проби води;

a – кількість мангану, знайдена за градувальник графіком, мг.

Для визначення міді в природних водах найчастіше застосовують екстракційно-фотометричний метод з діетилдитіокарбамінатом свинцю та полярографічний і хемілюмінесцентний методи. Проби води, які містять ціаніди, консервувати не треба. В інших випадках воду консервують додаванням 5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л, що заважає адсорбції міді на стінках посуду, в якому зберігається проба. Консервація проби особливо необхідна, якщо вміст міді становить 1 мг/л і менше. При роздільному визначенні розчиненої і нерозчиненої міді перед консервуванням воду фільтрують і визначають мідь у не фільтрованих і відфільтрованих пробах відповідно. Визначення вільних і закомплексаних іонів міді можна провести хемілюмінесцентним методом.

Полярографічне визначення міді. Відновлення іонів міді (II) на ртутному краплинному електроді в аміачному середовищі характеризується двома полярографічними хвилями. Перша хвиля відповідає відновленню іонів міді (II) до міді (I); потенціал півхвилі на фоні розчинів 1 моль/л NH_4OH і 1 моль/л NH_4Cl дорівнює -0,25 В по відношенню до насиченого каломельного електрода. Друга полярографічна хвиля відповідає відновленню іонів міді (I) до металу з потенціалом – 0,54 В по відношенню до такого самого електрода. Для аналітичних визначень використовують другу полярографічну хвилю.

Визначенню міді заважає розчинений у воді кисень і його видалення з розчину передбачається в методиці аналізу. Великі концентрації хроматів, кобальту (II) та талію (III) також заважають, оскільки вони утворюють полярографічну хвилю в межах потенціалів відновлення іонів міді (I). У присутності ціанідів мідь утворює стійкі комплекси, які полярографічно неактивні. Тому ціаніди попередньо розкладають випарюванням розчинів з концентрованою сірчаною та азотною кислотами. Якщо у пробі води міститься велика кількість іонів заліза, алюмінію, мангану, вісмуту та інших елементів, які утворюють в аміачному середовищі осадки гідроксидів, тоді мідь спів осаджується. В цьому випадку застосовують метод стандартних добавок. Для аналізу відбирають два однакові об'єми проби і до однієї з них додають стандартний розчин міді. Обидва розчини обробляють відповідно до методики визначення. Концентрацію міді в цьому випадку обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000 h_x a_{\text{ст}} / (h_{x+\text{ст}} - h_x) v,$$

де h_x – висота полярографічної хвилі розчину без стандартної добавки, мм;

$h_{x+\text{ст}}$ – висота полярографічної хвилі розчину з добавкою, мм;

$a_{\text{ст}}$ – кількість міді, яку додали до проби з стандартним розчином, мг;

v – об'єм проби води, мл.

Проби води, які містять велику кількість органічних речовин, мінералізують. Для цього до певного об'єму проби приливають 1-2 мл концентрованої сірчаної кислоти, 3-5 мл концентрованої азотної кислоти і випарюють до появи білих парів сірчаної кислоти. Якщо розчин після такої обробки буде каламутним і забарвленим, то додають ще 5 мл концентрованої азотної кислоти і знову випарюють. Випарювання повторюють до тих пір, поки не одержать прозорий і безбарвний розчин. Після цього розчин випарюють досуха, змочують залишок 1 мл концентрованої соляної кислоти і знову випарюють досуха. Одержаний залишок розчиняють у дистильованій воді і фільтрують розчин крізь скляний фільтр. Чутливість визначення становить 0,05 мг $\text{Cu}/\text{л}$. Полярографічну криву міді записують в інтервалі потенціалів від 0,2 до 0,8 В, вимірюючи висоту хвилі з потенціалом півхвилі 0,54 В. Вміст міді у пробі знаходять за градувальним графіком.

Інверсійно-вольтамперичне визначення цинку. Інверсійна вольтамперометрія є різновидністю полярографічного методу. Вона полягає у виділенні визначуваних елементів на катоді з ртутної краплини чи на тонкому шарі ртуті на графітовому чи іншому електроді електролізом при потенціалі, який відповідає граничному струму. Після нагромадження металів на ртутному катоді проводять їх анодне розчинення при перемінному потенціалі. При цьому на вольтамперній кривій виникають мінімуми, потенціал яких залежить від природи іонів, а глибина – від їх концентрації. Чутливість методу становить $1,5 \cdot 10^{-3}$ мг $\text{Zn}/\text{л}$.

Визначенню цинку заважають іони міді та нікелю за їхньої концентрації понад 0,4 та 0,8 мг/л відповідно. Впливу іонів заліза (III) позбуваються введенням лимонної кислоти. Більшість органічних речовин, які присутні в природних та стічних водах, заважають визначенню. Тому їх потрібно розкласти, наприклад, фотохімічним окисненням. Якщо органічні речовини заздалегідь не розкласти, то інверсійною вольтамперометрією визначають іони цинку, які не пов'язані в комплексні сполуки з органічними речовинами природних та стічних вод.

Для аналізу використовують полярограф із самописцем і двоелектродну електролітичну комірку (індикаторний електрод – срібний з ртутною плівкою, електрод порівняння – насичений каломельний) з магнітною мішалкою. Срібний дріт діаметром 0,5 мм занурюють в концентровану азотну кислоту на 1-2 с, а потім витримують протягом 2-3 хв у розчині 0,1 моль/л азотної кислоти. Дріт промивають бідистильованою водою і занурюють на 30 с у металічну ртуть. Надлишок ртуті знімають фільтрувальним папірцем і витримують електрод у бідистильованій воді протягом 1-2 год. Оброблений у такий спосіб срібний дріт має дзеркально-блискучу поверхню. Електрод можна використати для 25-30 вимірювань, після чого його потрібно знову обробити.

В електролітичну комірку вносять 5-15 мл профільтрованої проби води, додають 1 мл 0,01 моль/л розчину лимонно-кислого натрію, 5 мл 0,2 моль/л розчину нітрату калію, 5 краплин азотної кислоти (1:10) та буферний розчин (Розчин 1: 123,7 г H_3BO_3 розчиняють у 200 мл 5 моль/л гідроксиду натрію і доводять об'єм водою до 1 л. Розчин 2: 1 моль/л соляна кислота. Змішують 54 мл розчину 1 з 46 мл розчину 2) до об'єму 25 мл. При перемішуванні розчину на магнітній мішалці проводять електроосадження цинку протягом 5 хв при потенціалі катода 1,5 В відносно насиченого каломельного електрода. Після закінчення електролізу вимикають мішалку і відстоюють розчин протягом 30 с. Потім проводять анодне розчинення цинку при лінійному зниженні потенціалу з швидкістю 0,4 В/хв.. Піки анодного розчинення цинку відповідають потенціалу напівхвиль, які дорівнюють 1,12 В.

Для побудови градуювального графіка до електролітичної комірки вносять 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 та 2,5 мл стандартних розчинів 1 мкг/мл солі цинку, додають 5 мл бідистильованої води і всі реагенти, як зазначено вище. Загальний об'єм розчинів 25 мл. Потім проводять електроосадження та анодне розчинення, як наведено вище. Будують градуювальник графік в координатах «висота піку (глибина мінімуму) анодного розчинення – кількість металу», враховуючи, що у названих об'ємах стандартних розчинів знаходиться по 0,05; 0,1; 0,254 0,5; 1,0 та 2,5 мкг цинку.

Концентрацію цинку обчислюють за формулою:

$$C_x = a / v,$$

де a – кількість металу, знайдена за градуювальним графіком, мкг;

v – об'єм проби води, мл.

Фотометричне визначення кобальту. В поліетиленові ємкості відбирають проби, фільтрують для видалення зависей і консервують, додаючи 20 мл 6 моль/л соляної кислоти на 1 л води. Метод ґрунтується на взаємодії іонів кобальту (III) з нітрозно-R-сіллю (двонатрієва сіль 3-оксил-4-нітрозонафталін-2,7-дисульфокислоти) з утворенням комплексної сполуки, яка забарвлена у червоний колір. У перебігу реакції іони кобальту (II) окислюються киснем повітря до кобальту (III). Реакцію проводять в оцтовокислому середовищі при рН 5,5. Максимальне світло поглинання комплексу має місце при 415 нм, однак за цих умов поглинає світло і сам реагент, тому вимір оптичної густини проводять при 520 нм. Чутливість методу становить 1 мкг кобальту в 1 л води.

Заважають визначенню кобальту органічні сполуки, а також іони Fe (II), Fe (III), Ni, Cu та інші. Ці елементи також взаємодіють з нітрозно-R-сіллю, утворюючи забарвлені комплексні сполуки. Органічні сполуки розкладають кип'ятінням проби води з концентрованою азотною кислотою і 30% розчином H_2O_2 . Комплекси міді, нікелю і заліза з нітрозно-сіллю руйнують додаванням азотної кислоти і нагріванням розчину. Кінетично інертний комплекс кобальту при цьому не розкладається. Вплив деяких інших іонів металів усувають додаванням цитрату натрію, який зв'язує їх у розчинні комплекси.

0,5-1,0 л досліджуваної води переносять у фарфорову чашку і випарюють об'єм до 50 мл. Потім підкислюють сірчаною кислотою по метиленовому оранжевому, приливають 5 мл концентрованої азотної кислоти, 2 мл 30% розчину пероксиду водню і продовжують випарювати до об'єму 15-20 мл. Вміст чашки переносять у конічну колбу на 125 мл, додають 5 мл концентрованої азотної кислоти і 10 мл концентрованої сірчаної кислоти, вносять декілька скляних кульок (для забезпечення рівномірного кипіння) і випарюють до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Якщо рідина не обезбарвиться, додають ще 10 мл концентрованої сірчаної кислоти і повторюють випарювання. Після охолодження обережно приливають дистильовану воду до 50 мл і фільтрують через скляний фільтр. Промивають колбу і фільтр, фільтрат переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять дистильованою водою до риски.

Відбирають у мірні колби аліквоту, яка містить від 1 до 12 мкг кобальту, і розбавляють дистильованою водою приблизно до 25 мл. Приливають 5 мл 0,1% водного розчину нітрозно-солі, 5 мл 50% розчину ацетату натрію і кип'ятять 1-2 хв, після чого приливають 5 мл азотної

кислоти (1:1) і знову кип'ятять протягом 1 хв. Розчин охолоджують, переносять кількісно у мірну колбу на 50 мл, доводять до rischi дистильованою водою, перемішують і вимірюють оптичну густину при 520 нм по відношенню до холостого розчину. За градувальник графіком знаходять вміст кобальту.

Для побудови градувального графіка у мірні колби на 50 мл вносять 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12 мл стандартного розчину кобальту з концентрацією 1 мкг Со/мл, додають всі реагенти, як описано вище, після розкладу органічних сполук і доводять об'єм дистильованою водою до rischi.

Концентрацію кобальту обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a / (v_1 - v),$$

де v – об'єм проби води;

a – кількість кобальту, знайдена за градувальник графіком, мкг;

v_1 – об'єм аліквоти, яка була взята для аналізу, мл.

Фотометричне визначення молібдену. У природних водах молібден міститься у вигляді сполук, у яких його ступінь окиснення дорівнює +6. Для визначення молібдену застосовують тіоціанат. У розчинах сірчаної або соляної кислоти Мо(V) утворює з тіоціанат-іонами інтенсивно забарвлену в червоний колір комплексну сполуку, в якій співвідношення Мо (V):SCN⁻ при достатньо високому надлишку тіоціанату дорівнює 1:6. Відновлення Мо (VI) до Мо(V) проводять слабким відновником-тіокарбамідом, аскорбіною кислотою, сульфідом тощо. При низьких концентраціях молібдену в природній воді забарвлений тіоціанатний комплекс екстрагують етилацетатом, ізоаміловим спиртом або діетиловим ефіром і в такий спосіб підвищують чутливість визначення молібдену. В обох варіантах оптичну густину розчину комплексу вимірюють при 470 нм. Чутливість методу становить 10 мкг Мо/л води.

Визначенню молібдену заважає вольфрам, який можна маскувати винною або лимонною кислотами. В екстракційному варіанті заважають великі кількості заліза, які частково переходять в екстракт. Для видалення заліза екстракт промивають розчином тіокарбаміду. В досліджуваний розчин вводять сіль міді у невеликій кількості, яка є каталізатором відновлення Мо(VI) до Мо(V).

У мірну колбу на 25 мл вносять такий об'єм проби води (не більше 10 мл), щоб в ній містилося 10-100 мкг молібдену, приливають розбавлену (1:2) сірчану кислоту до слабо кислій реакції по лакмусу і ще 7 мл, додають 2 мл 2,0% розчину сульфату міді, 5 мл 10% свіжо

виготовленого розчину тіокарбаміду і, при наявності вольфраму, 0,5 г винної або лимонної кислоти. Розчин перемішують і залишають стояти протягом 10 хв. Вводять 0,5 мл 50% розчину тіоціанату амонію, розбавляють до rischi дистильованою водою і перемішують. Вимірюють оптичну густину при 470 нм у кюветі з товщиною шару 1 см або 5 см по відношенню до розчину холостого досліду, який проведено з дистильованою водою через всі стадії аналізу. Вміст молібдену знаходять за градувальник графіком. При низькій концентрації молібдену визначення закінчують екстракційно-фотометричним варіантом. Для цього відбирають таку порцію проби води, щоб у ній містилося від 1 до 15 мкг молібдену, переносять її в ділильну лійку, приливають усі вказані вище реагенти, додають 5 мл етилацетату або ізоамілового спирту і збовтують протягом 1 хв. Після розшарування зливають водну фазу, а органічний шар промивають 10 мл промивної рідини (змішують 30 мл сірчаної кислоти (1:1), 25 мл тіокарбаміду і розбавляють водою до 100 мл). Оптичну густину органічної фази вимірюють при 470 нм у кюветі з товщиною шару 1 см по відношенню до чистого неводного розчинника. Вміст молібдену знаходять за градувальник графіком.

Для побудови градувального графіка у мірні колби на 25 мл відбирають 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10 мл, а для екстракційного методу 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15 мл стандартних розчинів молібдату натрію з концентрацією відповідно 10 мкг Мо/мл і 1 мкг Мо/мл. Далі роблять так, як описано вище, доводячи кінцевий об'єм розчинів до rischi.

Концентрацію молібдену обчислюють за формулою:

$$C_x = a / v,$$

де v – об'єм проби води;

a – кількість молібдену, знайдена за градувальник графіком, мкг.

Спектрографічне визначення кобальту, міді, алюмінію, олова, срібла та свинцю. Метод полягає в екстракційному концентруванні Со, Cu, Al, Sn, Ag, Pb хлороформом у вигляді їх комплексів з диетилдітіокарбаматом і 8-оксихіноліном і подальшому спектрографічному визначенні. Чутливість методу: Ag і Cu-0,4 мкг; Со і Al-0,6 мкг; Sn-1,2 мкг, Pb-4 мкг. Екстракційному концентруванню заважають гумусові речовини, які утворюють з металами стійкі комплексні сполуки.

Відбирають 0,5 л відфільтрованої і підкисленої 6 моль/л соляною кислотою води, додають 0,5 г персульфата амонію і кип'ятять протягом 20 хв. для окислення органічних сполук. Після охолодження

приливають 3-4 краплі 0,1% розчину індикатора метилового червоного і нейтралізують 10% розчином аміаку до появи жовтого забарвлення (рН 4,2-6,2). Далі додають 10 мл оцтового буферного розчину з рН=5, пробу переносять у ділильну лійку і приливають 15 мл 0,1% розчину 8-оксихіноліну у хлороформі і 5 мл 5% водного розчину діетилдитіокарбамату, після чого енергійно струшують протягом 2 хв. Екстракцію повторюють двічі, заливаючи хлороформні екстракти в один приймач. Екстракт відфільтровують крізь паперовий фільтр у колбу для відгонки хлороформу.

Приймач споліскують 2-3 рази невеликими порціями (5-7мл) хлороформу, який теж переносять крізь фільтр у колбу для відгону хлороформу, з'єднують її з водяним холодильником і відганяють хлороформ на водяній бані.

Після відгонки хлороформу і охолодження колби на її дні залишається концентрат об'ємом біля 0,5 мл. Його кількісно переносять у тигель з термостійкого скла об'ємом 3 мл, у якому міститься наважка 80 мг спектроскопічної основи. Тигель ставлять на лист азбесту під електричну лампу і випарюють хлороформ. Колбу для відгонки промивають кілька разів 0,5 мл хлороформу, переносять у тигель і випарюють. Далі тигель ставлять у муфельну піч і витримують протягом 20 хв. при температурі 350 °С. За цей час органічні речовини проби розкладаються. Вміст тигля ретельно перемішують опаленою скляною паличкою і переносять у порожнину нижнього графітового електрода. Ущільнення порошку у електроді повинно бути однаковим для всіх проб.

Спектр зразка одержують на спектрографі у дузі змінного струму при таких умовах: напруга-220 В, сила струму 14 А, освітлювальна діафрагма 2 мм, ширина щілини 8-10 мм (залежно від чутливості фотопластинки), тривалість експозиції-до повного вигорання і додатково ще 15 с. Відстань між електродами встановлюють за допомогою шаблона рівною 3 мм і підтримують протягом часу горіння дуги.

На одній фотопластинці фотографують спектри стандартів і проб. При цьому кожний стандарт і пробу фотографують двічі. На пластинку знімають також спектр заліза (залізні електроди), який використовують для ідентифікації елементів у пробі. Розшифровують спектри на спектрометрі, використовуючи для цього спеціальні атласи.

Вміст елементів у пробі визначають за ступенем почорніння спектральних ліній на фотопластинці відносно почорніння ліній внутрішнього стандарту, яким є суміш солей церію і стронцію, що

входять до складу спектроскопічної основи. Аналогічно визначають інтенсивність смуг у спектрах стандартів, за якими будують градувальний графік. Інтенсивність почорніння смуг у спектрах (S) вимірюють на мікрофотометрі й обчислюють величину ΔS :

$$\Delta S = S_1 + S_2; \quad S_1 = \lg \frac{I_0}{I_1}; \quad S_2 = \lg \frac{I_0}{I_2}$$

де I_0 - інтенсивність почорніння лінії у спектрі внутрішнього стандарту при постійному його вмісті у стандартних розчинах даного елемента;

I_1 і I_2 -інтенсивність почорніння ліній визначуваного елемента у стандартах з вмістом a_1 та a_2 .

Рекомендовані аналітичні пари ліній при використанні як внутрішнього стандарту суміші церію і стронцію:

Елемент	λ, A°	(Ce) λ, A°	(Sr) λ, A°
Co	3412,34	3343,86	
Cu	3273,96	3372,25	
Al	3082,16	3063,01	
Sn	3175,02	3201,71	
Ag	3382,89	3372,25	
Pb	2883,07		2931,25

За даними фотометрування стандартних зразків будують градувальні графіки. На осі абсцис відкладають значення десятичного логарифма вмісту елемента ($\lg a$) у мкг, а на осі ординат-величину ΔS . Концентрацію елемента, мкг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = 1000a/v,$$

де a - вміст елемента в пробі, знайдений за градувальним графіком, мкг;
 v - об'єм проби води, яку відібрано для аналізу, мл.

Готують запасні стандартні розчини та розчини для внутрішніх стандартів. Використовують чисті або чисті для аналізу реактиви, перегнані кислоти і бідистильовану воду. Наважку речовини розчиняють спочатку у кислоті, а потім кількісно переносять у мірну колбу і доводять об'єм бідистильованою водою до риски. Нижче наведені кількості солей і кислот, які необхідні для приготування по 200 мл запасних стандартних розчинів кожного з визначуваних елементів та по 50 мл розчинів для внутрішніх стандартів:

Реактив	Наважка, г	Кількість концентрованої кислоти, мл		Вміст металу, мг/мл	Примітка
		HCl	HNO ₃		
CoCl ₂ ×6H ₂ O	3,23	1,0		4	Запасний стандартний розчин
CuSO ₄ ×5H ₂ O	3,14	1,0		4	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ×K ₂ SO ₄ ×24H ₂ O	14,1	5,0		4	
Sn	1,6	160		8	
AgNO ₃	1,26		1,0	4	
Pb(NO ₃) ₂	5,12		10,0	16	Розчин для внутрішнього стандарту
Ce(SO ₄) ₂ ×4H ₂ O	4,31		10,0	30	
Sr(NO ₃) ₂ ×4H ₂ O	4,85			30	

Спектроскопічна основа має склад: С: K₂SO₄ : Се: Sr = 2:1:0,006;0,006. Зважують 10 г графітового порошку, 5 г K₂SO₄ і ретельно перемішують в агатовій ступці до однорідної маси. Суміш переносять у кварцову чашку, приливають по краплинах у різні місця основи 1мл розчину сульфату церію і додають 2-3 краплини гліцерину. Чашку розміщують під електролампю (500 Вт) і висушують. Потім додають 1мл розчину азотнокислого стронцію і знову висушують під лампою. Суміш переносять у муфельну піч і витримують 30 хв. при температурі 350°C. Після охолодження залишок переносять в агатову ступку і перемішують протягом години до одержання однорідної маси.

Із запасних стандартних розчинів кобальту, міді, алюмінію та олова готують робочий розчин з концентрацією перших трьох елементів по 200 мкг/л, а олова-400 мкг/л. Для цього в мірну колбу на 100 мл відбирають по 5мл запасних стандартних розчинів, додають 10 мл 6 моль/л HCl і доводять бідистильованою водою до риски. Робочий розчин срібла та свинцю з концентраціями 200 мкг/л та 800 мкг/л відповідно готують також в мірних колбах на 100 мл, змішуючи по 5 мл запасних стандартних розчинів з 5 мл концентрованої азотної кислоти і доводять об'єм бідистильованою водою до риски. Для приготування першого стандарту у кварцову чашку вносять 3,2 г спектроскопічної основи, приливають 2 мл робочого розчину, який містить іони кобальту, міді, алюмінію та олова, додають 4 краплі гліцерину, перемішують і сушать під електричною лампою. Потім додають 2 мл робочого розчину, який містить іони срібла та свинцю і діють аналогічно.

Після висушування чашку ставлять у муфель і прожарюють при 350 °C протягом 30 хв. Отриману масу переносять в агатову ступку, розтирають і перемішують протягом не менше години. Цей порошок є

першим стандартом. Другий, третій і четвертий стандарти готують розведенням попереднього стандарту удвічі спектроскопічною основою. Для цього перемішують 1,6 г стандарту і 1,6 г основи протягом не менше години. Вміст елементів в стандартах наведено нижче:

Елемент	Перший стандарт	Другий стандарт	Третій стандарт	Четвертий стандарт
Co	10,0	5,0	2,5	1,25
Cu	10,0	5,0	2,5	1,25
Al	10,0	5,0	2,5	1,25
Sn	20,0	10,0	5,0	2,50
Ag	10,0	5,0	2,5	1,25
Pb	40,0	20,0	10,0	5,00

Атомно-абсорбційне визначення металів. Атомно-абсорбційний метод аналізу ґрунтується на властивості атомів збуджуватися під дією електромагнітного (світлового) випромінювання, енергія якого відповідає енергії, що необхідна для переведення атомів з нижчих енергетичних рівнів на більш високі. Інтенсивність поглинання атомами хвиль світлової енергії з відповідною довжиною або інтенсивність так званої атомної абсорбції вимірюють за допомогою фотодетектора.

Прилади, які призначені для атомно абсорбційного аналізу, характеризуються різними принципами атомізації визначуваного елемента, від чого значною мірою залежать чутливість, відтворюваність і точність аналізу. Атомізацію проводять такими основними способами: а) розпиленням розчину у полум'я крізь спеціальну форсунку за допомогою стиснутого повітря або іншого газу, який використовується як окислювач; б) використанням спеціальних кювет (типу кювет Львова), у яких атомізація відбувається в середовищі інертного газу під дією електричного струму; в) використанням атомізаторів, у яких атомізація проводиться в спеціальних лоточках, наприклад виготовлених з танталу, у полум'ї або в атомізаторах типу «під-полум'я», в яких атомізація проводиться в полум'ї за допомогою електронагрівання. Останні два способи атомізації забезпечують більшу чутливість визначення багатьох елементів. Всі прилади мають розпилювач і набір пальників, а частина з них має ще й комплект атомізатора типу кювети Львова або атомізатори типу «під-полум'я». Деякі прилади обладнані приставкою з програмним забезпеченням автоматичної подачі і розбавлення зразка води.

Для атомно-абсорбційного аналізу води свіжовідібрану пробу фільтрують крізь мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мк і додають 20 мл 6 моль/л соляної кислоти на 1л води. Зберігають проби у поліетиленовому посуді. Так можна визначати кобальт, свинець, кадмій, сурму та срібло. Метод полягає в екстракційному концентруванні елементів хлороформом у вигляді їх комплексів з діетилдитіокарбаматом і 8-оксихіноліном з подальшим атомно-абсорбційним визначенням.

Мінімально визначувана концентрація у 1л води становить: Co-0,2 мкг; Pb-0,1 мкг; Cd-0,005 мкг; Sb-0, мкг; 1 Ag-0,01 мкг. Визначенню заважають органічні речовини, які утворюють стійкі розчинні комплекси з іонами металів. Їх позбуваються кип'ятінням проби води з персульфатом амонію протягом 20 хв.

У колбу вносять 500 мл проби води, додають 10 мл 6 моль/л розчину соляної кислоти, 0,5 г персульфату амонію і кип'ятять протягом 20 хв. для окиснення органічних речовин. Після охолодження пробу переносять у ділильну лійку, приливають 3-4 краплі 0,2 % розчину метилового червоного у 60 % етанолі, нейтралізують 6 моль/л розчином аміаку і приливають 10 мл оцтового буферного розчину з рН=5. До проби додають 15 мл 0,2 % розчину 8-оксихіноліну у хлороформі, 5 мл 5% водного розчину діетилдитіокарбамату і струшують лійку 2 хв.

Після розшарування фаз хлороформний екстракт зливають у приймач, а в ділильну лійку приливають 2 мл чистого хлороформу, який теж зливають у приймач, не струшуючи лійку. Екстракцію повторюють 3-4 рази, поки хлороформний шар не залишиться безбарвним. Усі порції екстракту збирають у приймач і фільтрують крізь паперовий фільтр, змочений хлороформом, у колбу для відгонки хлороформу. З колби відганяють хлороформ, як описано у спектрографічному визначенні, охолоджують колбу і переносять концентрат об'ємом біля 0,5 мл у тигель з термостійкого скла. Тигель розміщують на азбестовому листі під електричною лампою і випарюють хлороформ. Вміст тигля змочують краплею концентрованої азотної кислоти і випарюють її під електролампю. Потім тигель прожарюють 30 хвилин у муфельній печі при 500°C. Після охолодження знову додають краплину концентрованої азотної кислоти і після випарювання їх під електролампю залишок розчиняють в 1мл 6 моль/л соляної кислоти.

Дозатором наносять на торці електродів кювети Львова по 3 мкл проби, висушують над електричною лампою і вимірюють величину атомного поглинання на атомно-абсорбційному спектрографі при таких

довжинах хвиль: Co-240,7 нм; Ag-328,1 нм; Pb-217 нм; Cd-226 нм; Sb-217,6 нм. Для побудови градуовального графіка та торці електродів наносять по 3 мкл стандартних розчинів металів, концентрація яких відповідно дорівнює: 125, 250, 500, 1000 мкг Co/л; 50, 100, 200, 400 мкг Pb/л; 12,5; 25, 50, 100 мкг Ag/л; 2,5, 5, 10, 20 мкг Cd/л; 50, 100, 200, 400 мкг Sb/л. Виконують визначення, як описано вище, і будують градуовальник графік. Для цього на осі абсцис відкладають концентрацію металу у мкг/л, на осі ординат-величини атомного поглинання. Концентрацію металів, мг/л (C_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = C / v,$$

де C- концентрація, знайдена за градуовальник графіком, мкг/л;

v- об'єм проби води, відібраний для аналізу, мг.

Метод визначення цинку і мангану полягає у розпиленні досліджуваної проби води у повітряно-ацетиленовому полум'ї за допомогою стиснутого повітря. При визначенні мангану використовують трищільний пальник Болінга. За величинами атомного поглинання знаходять концентрацію цинку або мангану у пробі. Мінімальна концентрація при визначенні цинку дорівнює 0,1мг у 1л проби. Якщо концентрація цинку нижча названої, то пробу концентрують випаровуванням при мінералізації води менше 1г/л. При більш високій мінералізації цинк концентрують екстракцією хлороформом у вигляді діетидитіокарбаматного комплексу. Мінімальна концентрація мангану становить 0,005 мг, максимальна-3 мг в 1л проби. Якщо концентрація мангану вища або нижча від названих, то пробу відповідно концентрують випарюванням або розбавляють дистильованою водою.

У 20 мл води занурюють капіляр розпилювача спектрометра і вимірюють абсорбцію при 213,8 нм для Zn і 279,5 для Mn. Знаходять їх вміст за графіком. Для його побудови відбирають 15 мл розчинів з концентрацією Zn 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1мг/л і Mn 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 2,0; 3,0 мг/л і аналізують. Концентрацію цинку (мангану), мг/л (C_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = C v_1 / v,$$

де C- концентрація металу, знайдена за градуовальник графіком, мг/л;

v- об'єм проби, яку відібрали для аналізу, мл;

v₁- об'єм, до якого сконцентрували або розвели пробу води перед визначенням, мл.

Безполумєневе атомно-абсорбційне визначення ртуті полягає в окисненні сполук ртуті до Hg²⁺ з подальшим відновленням хлоридом

олова (II) до металічної ртуті, видуванням її потоком повітря і вимірюванні атомної абсорбції резонансного випромінювання атомів ртуті при 253,7 нм. Нижча концентраційна границя визначення становить 0,03 мг ртуті в 1л проби. Вплив інших речовин, що заважають аналізу, усувається в процесі хімічної обробки проби. Проби води консервують додаванням 1мл концентрованої азотної кислоти до 1л води.

Вносять 100 мл проби води у конічну колбу і підкислюють концентрованою азотною кислотою до рН 1-2. Приливають ще 5 мл концентрованої азотної кислоти, 3мл концентрованої соляної кислоти і 1мл 4% розчину дихромату калію. Кип'ятять суміш протягом 5хв. так, щоб зберігався жовтий колір розчину, який свідчить про присутність достатнього надлишку дихромату. У випадку зникнення забарвлення приливають ще 0,5 мл розчину дихромату калію. Одночасно готують контрольну пробу. Для цього у конічну колбу вносять 100 мл дистильованої води і проводять всі операції, як і з досліджуваною пробкою. Включають атомно-абсорбційний аналізатор «Ртуть-101», відповідно до інструкції. Розчини проб досліджують послідовно, починаючи з контрольної проби. Проби вносять у попередньо промиті розчином для розбавлення (в 1 л дистильованої води міститься 50 мл концентрованої азотної кислоти і 5 мл 4 % розчину дихромату калію) і водою лійку і реактор аналізатора. Далі додають 0,5 мл 20 % розчину хлориду олова (II) у 3 моль/л соляній кислоті і проводять виміри відповідно до інструкції.

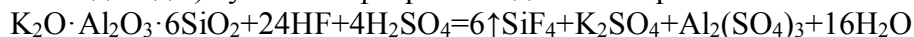
Концентрацію ртуті, мг/л (C_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = (I_1 - I_2) 10^{-3},$$

де I_1, I_2 - середнє арифметичне значення з показників аналізатора при вимірюванні проби і контрольного розчину відповідно;

1/1000-ціна поділки шкали аналізатора, мкг.

Калій і натрій визначають методом фотометрії полум'я у розчині, отриманому після розкладу силікатів (мінеральної частини ґрунтів та донних відкладів) сумішшю фтористоводневої і сірчаної кислот:



У попередньо зважену платинову чашку на 50-70 мл вносять 0,5-0,6 г лабораторної проби повітряно-сухого ґрунту або висушених при 100-105°C донних відкладів і прожарюють у муфельній печі протягом 1-2 годин при температурі 400-500°C для руйнування органічних речовин. Охолоджують, додають 1-1,5 мл концентрованої сірчаної кислоти і перемішують. Додають 20 мл фтористоводневої кислоти і обережно

випарюють під витяжкою до появи густих білих парів SO_3 . При необхідності повторюють обробку фтористоводневою кислотою до повного розчинення проби. Чашку з залишком поступово нагрівають на пальнику до темно-червого накалу для повного вилучення фтористоводневої та сірчаної кислот. Чашку охолоджують і залишок обробляють при нагріванні декількома мл розведеної соляної кислоти (1:1). Додають 5-10 мл дистильованої води, перемішують і фільтрують через фільтр «синя стрічка», збираючи фільтрат і промивні води в мірну колбу на 25 або 50 мл і доводять об'єм розчину до риски.

Розчини KCl та NaCl для побудови градуовального графіка готують в таких же мірних колбах. Вміст оксидів калію та натрію, % обчислюють за формулою:

$$K_2O(Na_2O) = 100 C_v k_1 / (1000000 g),$$

де С-концентрація іонів K^+ або Na^+ , знайдена за градуовальник графіком, мг/л;

v-об'єм мірної колби з розчином для аналізу, мл;

g-маса наважки повітряно-сухого ґрунту, г;

k – коефіцієнт перерахунку на сухий ґрунт;

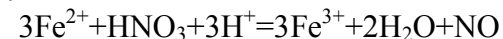
1000- перерахунок концентрацій K^+ або Na^+ на 1мл;

1000-коефіцієнт для перерахунку мг на г;

k_1 -коефіцієнт для перерахунку K^+ на K_2O (2,4092) або Na^+ на Na_2O (2,6959)

При аналізі сухої проби донних відкладів $k=1$.

Для **комплексометричного визначення** іонів заліза відбирають 25 мл фільтрату від силіцієвої кислоти, вносять в конічну колбу на 250 мл, додають 7-8 краплин концентрованої азотної кислоти і нагрівають до кипіння для окиснення іонів Fe^{2+} , які частково утворюються в процесі сплавлення проби:



Розчин нейтралізують 10% аміаком до появи слабкої каламуті, додають 10 мл 1моль/л розчину соляної кислоти і доводять об'єм до 100 мл дистильованою водою. При подальшому перемішуванні розчину каламуть полуторних оксидів розчиняється і створюється рН 1-1,5, який є оптимальним для взаємодії іонів Fe^{3+} з комплексом III. Нагрівають розчин до 50-55 °С, додають 1мл 10% розчину індикатора сульфосаліцилової кислоти і титрують 0,01 моль/л розчином комплексу III до переходу бузково-червоного кольору моносаліцилатного комплексу заліза до лимонно-жовтого кольору, характерного для комплексонату заліза. Чітка зміна кольору індикатора

спостерігається при вмісті 1-100 мг Fe_2O_3 в 100 мл розчину. Вміст заліза у вигляді Fe_2O_3 , % обчислюється за формулою:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100 \times 0,0007985 \times v_1 / v_2 g,$$

де v - об'єм робочого розчину комплексу III, витрачений на титрування, мл;

v_1 -об'єм фільтрату після відділення силіцієвої кислоти, мл;

v_2 -аліквота, взята для титрування, мл;

g - маса наважки сухої проби, г;

0,0007985-титр 0,01 моль/л розчину комплексу III по Fe_2O_3

Вміст іонів заліза у фільтраті від силіцієвої кислоти визначають також фотометричним сульфосаліцилатним методом. При великій концентрації іонів алюмінію, кальцію та магнію аміачний розчин трисаліцилатного комплексу заліза може помутніти внаслідок утворення відповідних гідроксидів. В такому випадку додають більший надлишок сульфосаліцилової кислоти, яку зв'язують іони металів у безбарвні комплекси. При фотометричному визначенні заліза вміст Fe_2O_3 , % визначають за формулою:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100a \times 1,4298 \times v_1 / (1000v_2g),$$

де a -кількість заліза, знайдена за градувальник графіком в аліквоті, мг;

1000-перерахунок з мг в г;

v_1 - об'єм фільтрату після відділення силіцієвої кислоти, мл;

v_2 - об'єм аліквоти, відібраної для аналізу, мл;

g - маса наважки сухої проби, г;

1,4298-коефіцієнт перерахунку Fe на Fe_2O_3

Після комплексометричного визначення іонів заліза з використанням як індикатора сульфосаліцилової кислоти до розчину додають 0,5 мл концентрованої соляної кислоти і нагрівають до кипіння для руйнування гідросокомплексів алюмінію і переведення його в реактивно здатну форму. До гарячого розчину додають із бюретки точно виміряний об'єм 0,01 моль/л розчину комплексу III з таким розрахунком, щоб його надлишок після утворення комплексу алюмінію становив 10 мл або більше. Для цього звичайно досить додати 15-20 мл розчину комплексу III. Нагрівають розчин до кипіння, кидають у нього шматок індикаторного папірця конго, нейтралізують 10% розчином ацетату амонію до зміни синього кольору індикаторного папірця в червоний і ще додають 10 мл цього ж розчину. При цьому у розчині створюється $\text{pH} \approx 4,5$, яке є оптимальним для утворення комплексонату алюмінію. Охолоджують розчин до кімнатної температури і титрують 0,01 моль/л робочим розчином FeCl_3 , до

переходу зеленувато-жовтого кольору розчину, властивого комплексонату заліза (III), до червоного кольору, який виникає внаслідок утворення дисаліцилатного комплексу заліза (III) після повного зв'язування надлишку комплексу (III) іонами Fe^{3+} . Вміст алюмінію, виражений через Al_2O_3 % визначається за формулою:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 100 \times 0,0005098 v_1 (v_3 k_3 - v_4 k_4) / v g,$$

де v_1 -об'єм фільтрату після відділення силіцієвої кислоти, мл;

v_2 -об'єм аліквоти, взятий для аналізу, мл;

v_3 -об'єм 0,01 моль/л розчину комплексу III, доданий до проби після титрування заліза, мл;

k_3 -коефіцієнт для перерахунку концентрації розчину комплексу III на 0,01 моль/л, якщо його концентрація була іншою;

v_4 - об'єм 0,01 моль/л розчину FeCl_3 , витрачений на титрування надлишку комплексу III, мл;

k_4 -коефіцієнт для перерахунку концентрації розчину FeCl_3 на 0,01 моль/л, якщо його концентрація була іншою;

g -маса наважки сухої проби, г;

0,0005098-титр 0,01 моль/л розчину комплексу III по Al_2O_3

Іони кальцію та магнію визначають комплексометрично у фільтраті після виділення полуторних оксидів. До аліквоти додають 10 мл 2 % розчину NaOH і розбавляють дистильованою водою приблизно до 200 мл. Додають 0,2% розчин індикатора кислотного хрому темно-синього (0,2 розчиняють в 10 мг аміачного буферного розчину з pH 10 і розбавляють до 100 мл етанолом) до рожевого забарвлення розчину і титрують 0,01-0,025-0,05 моль/л розчином комплексу III, залежно від вмісту кальцію, до стійкого фіолетового забарвлення, яке виникає в точці еквівалентності. При цьому титруються тільки іони кальцію, а іони магнію з комплексом III не взаємодіють. При значній концентрації Mg^{2+} утворюється осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який заважає титруванню. У такому випадку визначення іонів кальцію повторюють, додаючи попередньо до аліквоти 0,1-0,2 сахарози. Для визначення магнію до відтитрованого розчину кидають шматок індикаторного папірця конго і додають краплинами розчин HCl (1:1) до переходу забарвлення індикаторного папірця від червоного в синє. При цьому з'являється рожеве забарвлення розчиненого індикатора кислотного хрому темно-синього. Додають 25% розчин аміаку до зміни забарвлення розчину в синє і папірці конго в червоне і 20 мл аміачного буферного розчину з pH 10 (25 г NH_4Cl розчиняють у 100 мл дистильованої води, додають 200 мл 20% розчину аміаку і доводять об'єм до 1 л

дистильованою водою). При наявності іонів магнію розчин набуває рожево-червоного забарвлення. Титрують робочим розчином комплексну III до синювато-фіолетового забарвлення розчину. Вміст CaO, % обчислюють за формулою:

$$\text{CaO} = 100 \times 0,0005608 v_1 v / g v_2,$$

де v - об'єм робочого розчину комплексону III, витрачений на титрування іонів кальцію, мл;

v_1 - об'єм фільтрату після відділення полуторних оксидів, мл;

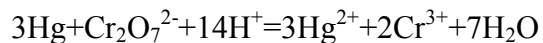
v_2 -об'єм аліквоти, взятий для титрування, мл;

g -маса наважки сухої проби, г;

0,0005608-титр 0,01 моль/л розчину комплексну по CaO (при збільшенні концентрації розчину комплексну III відповідно наростає його титр).

Вміст MgO розраховують за цією ж формулою, враховуючи, що v -об'єм 0,01 моль/л робочого розчину комплексну III, витрачений на титрування магнію, мл, а його титр по MgO дорівнює 0,0004032.

Визначення металів та їх сполук у повітрі. Металічну ртуть у паруватому стані окислюють дихроматом калію до іонів Hg^{2+} за реакцією:



Потім в спеціальному приладі відновлюють іони ртуті до металічної дихлоридом олова і визначають її атомно абсорбційним методом. Чутливість методу становить 0,1мкг/м. Повітря з швидкістю 2 дм³/хв. аспірують протягом 25 хв. крізь поглинальний посуд, в якому міститься 10 мл поглинального розчину (суміш 40 мл концентрованої азотної кислоти з 10 мл 4% розчину дихромату калію). Розчин з поглинального посуду переносять в конічну колбу і кип'ятять 3 хв. Одночасно проводять холостий дослід з 10 мл поглинального розчину. Після охолодження проби переносять в мірні колби на 100 мл і доводять об'єм дистильованою водою до риски. Для визначення ртуті відбирають 10 мл розчину в мірну колбу на 100 мл і доводять об'єм до риски розчином для розбавлення (суміш 50 мл концентрованої азотної кислоти і 5 мл 4% розчину дихромату калію, розведена дистильованою водою до 1л). Проби, починаючи з холостого дослід, послідовно вливають у лійку і аналізатор приладу «Ртуть-101», в якому іони Hg^{2+} відновлюються до металу розчином дихлориду олова і визначаються вимірюванням поглинання резонансного випромінювання при довжині хвилі 253,7 нм, відповідно до інструкції з експлуатації приладу. Аналогічно будують градувальний графік, використовуючи

стандартний розчин нітрату ртуті з концентрацією 1 мг/мл ртуті. Концентрацію парів ртуті в повітрі X (мг/м³) розраховують за формулою:

$$X = 1000av / v_0,$$

де a і b - кількість ртуті, знайдена за градувальним графіком у пробі і в холостому досліді відповідно, мг;

v_0 - об'єм повітря, приведений до нормальних умов, дм³

Визначення мікроелементів у рослинах. Наважку рослини 10-25 г переносять у фарфоровий або платиновий тигель і обвуглюють на електроплитці 3 год., потім продовжують озолення у муфельній печі при температурі 500 °С протягом 5 год. Залишок охолоджують, змочують концентрованою азотною кислотою і ретельно перемішують скляною паличкою. Дистильованою водою змивають осад з неї. Вміст чашки випарюють досуха на електроплитці, потім на 1 год. переносять у муфельну піч, нагріту до 500° С. Зола змочують після охолодження 5 мл 20% розчину соляної кислоти і випарюють досуха, не допускаючи пропалювання залишку. До золи приливають 5 мл 20% розчину соляної кислоти і 5 мл бідистильованої води, накривають годинниковим склом, кип'ятять 10 хв і фільтрують в колбу на 100 мл. Доводять розчин до риски, колбу закривають притертою пробкою, збовтують і використовують для аналізу. Цинк, марганець, мідь краще визначати з однієї наважки рослинного зразка, для кобальту і молібдену доцільно відібрати окремі наважки.

Для визначення молібдену у рослинах користуються роданідним методом. Метод заснований на відновленні молібдену хлоридом олова до Mo(V), який утворює в кислому середовищі з роданідом осад помаранчево-червоного забарвлення. Роданід молібдену у водних розчинах малостійкий, тому для аналізу використовують циклогексан, бутилацетат або діетиловий ефір.

5 мл зольного розчину переносять у ділілну лійку на 100 мл. Додають 5 мл соляної кислоти, 1 мл азотнокислого натрію, 5 мл роданіду калію, 5 мл хлориду олова і 7 мл діетилового ефіру або суміш ефіру з толуолом. Вміст ємкості збовтують 2 хв. Водну фазу відокремлюють, а ефірну колориметрують з синім світлофільтром. Для побудови стандартної кривої відбирають 0,1; 2,0; 3,5 і 10,0 мл робочого стандартного розчину.

Для визначення цинку в ділілну лійку наливають 1 мл зольного розчину, додають 19 мл бідистилату, 2 мл розчину лимоннокислого натрію, 5 мл буферного розчину і перемішують. Потім додають 3 мл

тіосульфату натрію і 15 мл розчину дітізону. Збовтують 5 хв, водну фазу відокремлюють, додають 10-15 мл води, сильно струшують, зливають воду. Операцію проводять тричі, додаючи щоразу 20 мл розчину сульфіді натрію. Остання порція фільтрату повинна бути прозорою. Його фотометрують на фотоколориметрі з зеленим світлофільтром (530 нм).

Для визначення кобальту відбирають аліквоту, яка відповідає 10 г рослинного матеріалу, і переносять у ділильну лійку, додають 10 мл 40% розчину цитрату амонію і аміаком доводять реакцію середовища до рН 8. Додають 10 мл 0,05 % розчину дітізону і збовтують 3 хв. Шар органічного розчинника переносять у другу ділильну лійку, яка вміщує 100 мл підкисленої 1-2 краплинами води. Екстракцію проводять до появи зеленого забарвлення розчину. Розчин переносять у стакан на 50 мл, додають 5 мл 60% соляної кислоти. Стакан накривають годинниковим склом і випарюють на піщаній бані чотири хлористий вуглець. Знімають годинникове скло і випарюють кислоту досуха. Сухий залишок розчиняють в 1 мл слабкої соляної кислоти, додають 1 мл 40% розчину цитрату амонію і 1 мл 0,2 % розчину нітросо - R- солі. Стакан накривають годинниковим склом, тримають на водяній бані 40 хв. Залишок переносять у мензурку на 15 мл, стакан споліскують водою, яку теж переносять у мензурку, додають до риски воду. Фотометрують при довжині хвилі 525 нм. Оптичну густину можна визначати колориметром ФЕК-М з зеленим світлофільтром і кюветами основою 3 см.

З зольного розчину відбирають аліквоту, яка відповідає 2 г марганцю. Додають 2 мл сірчаної кислоти і випарюють досуха на водяній бані. Додають кілька мілітрів дистильованої води і залишають на 2 год. при кімнатній температурі. Розчин фільтрують через щільний фільтр у мірну коблу на 25 мл. Стакан ретельно обмивають, але так, щоб об'єм фільтрату не був більшим 19 мл. Після додавання 15 крапель азотнокислого срібла, 2 мл фосфорної кислоти і 3 мл розчину персульфату амонію, розчин кип'ятять 10-15 хв до повного руйнування надлишку ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Після охолодження розчин колориметрують і за стандартним графіком визначають вміст марганцю.

Аліквотну частину солянокислого розчину (5-10 мл зольного розчину) переносять в ділильну лійку на 100 мл, додають 4 мл розчину лимоннокислого натрію, 1 мл фосфорнокислого натрію, збовтують і нейтралізують аміаком до слабо лужної реакції по фенолфталеїну. В ділильну лійку додають 2 мл 0,1 % розчину диетилдитіокарбонату

натрію і 15 мл чотири хлористого вуглецю або толуолу. Вміст лійки збовтують 3 хв, додають 10 мл 1н розчину гідроксиду натрію і знову збовтують 3 хв. Після відстоювання розчин чотири хлористого вуглецю з мідним комплексом зливають в суху колбу з притертою пробкою, а потім колориметрують з синім світлофільтром (довжина хвилі 435-470 нм).

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗКУ ТИПОВИХ ЗАДАЧ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Розрахувати в масових частках вміст Al, P, O, а також Al_2O_3 , P_2O_5 , H_2O в $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Розв'язок: Молярна маса $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ дорівнює 176 г/моль ($27+31+16 \times 4 + 3 \times 18$). Масова частка елементів: Al – $27 \cdot 100 / 176 = 15,3 \%$, P – $31 \cdot 100 / 176 = 17,6 \%$, O – $7 \cdot 100 / 176 = 63,6 \%$.

Так як $2(\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, масова частка оксидів становить:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102 \cdot 100 / (2 \cdot 176) = 28,9 \%,$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 142 \cdot 100 / (2 \cdot 176) = 40,4 \%,$$

$$\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 18 \cdot 100 / 176 = 30,7 \%.$$

2. Складовими каоліну в перерахунку на суху речовину в масових частках (%) є:

	Масові частки компонентів каоліну, %							Волога, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	п.с.д.	домішки	
1	43,91	39,16	0,48	0,61	1,49	14,25	0,10	0,50
2	53,91	30,48	0,88	0,47	1,27	12,91	0,08	2,08
3	44,02	38,53	0,51	0,69	1,36	12,64	2,25	1,00
4	50,11	33,45	0,79	0,42	1,15	8,77	5,31	4,31
5	47,64	35,78	0,47	0,53	1,42	10,89	3,27	3,27
6	49,76	31,56	0,44	0,49	1,23	11,12	5,40	3,65
7	51,08	32,55	0,49	0,51	1,40	10,05	3,92	2,96
8	45,17	39,79	0,54	0,68	1,12	9,07	3,63	3,04
9	48,93	32,55	0,72	0,54	1,22	13,94	2,10	1,82
10	44,15	38,84	0,65	0,69	1,31	11,07	3,29	2,29

Перерахувати склад каоліну після прожарювання та зберігання на складі (на вологу речовину).

3. Складовими магнезиту в перерахунку на вологу речовину в масових частках (%) є:

№ варіанту	Масові частки компонентів каоліну, %						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	п.с.д.	волога	сума
1	0,08	0,01	40,13	0,36	53,18	6,24	100
2	0,12	0,11	40,01	0,42	52,6	6,74	100
3	0,05	0,07	40,22	0,53	52,09	7,04	100
4	1,01	0,26	40,04	0,77	51,59	6,33	100
5	0,97	0,02	40,11	0,25	52,64	6,01	100
6	0,07	0,23	40,08	0,18	52,26	7,18	100
7	0,08	0,94	40,93	0,34	51,76	5,95	100
8	0,11	0,65	42,29	0,29	49,79	6,87	100
9	0,19	0,13	40,19	0,48	52,93	6,08	100
10	0,93	0,14	41,96	0,67	49,33	6,97	100

Перерахувати склад магнезиту на суху речовину.

4. На склад надійшло 120 *т* залізної руди вологістю 5%. Після двомісячного зберігання вологість руди склала 2 %. Яка кількість руди знаходиться на складі?

5. Яким повинен бути вихід хрому при добуванні його алюмотермічним способом із Хром (III) оксиду масою 1 *т*, якщо надлишок оксиду складає 12%. Яка маса алюмінію для цього потрібна?

Роз'язок: хром добувають за реакцією $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$. Якщо в надлишку 12% маси взятого оксиду, то прореагувало $100 - 12 = 88\%$ оксиду, що від 1 *т* складає 880 *кг*. Вихід хрому обчислюємо за пропорцією:

152 *кг* Cr_2O_3 - 2×52 *кг* Cr

880 *кг* - х

$x = 2 \times 52 \times 880 / 152 = 602$ *кг*

Необхідна маса алюмінію:

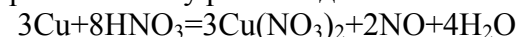
27 *кг* Al – 52 *кг* Cr

х - 602 *кг*

$x = 27 \times 602 / 52 = 312,5$ *кг*

6. Який об'єм розчину нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 20% густиною 1,119 г/мл необхідно для реакції з сплавом (складається з міді і золота, масова частка якого 58%) масою 2 *г* ? Який газ і в якому об'ємі (н.у.) при цьому виділиться ?

Роз'язок: із двох металів в нітратній кислоті розчиняється тільки мідь, відновлюючи її в розбавленому розчині до NO:



Масова частка міді в сплаві $100 - 58 = 42\%$, а маса міді в наважці сплаву $2 \times 0,42 = 0,84$ *г*. Маса нітратної кислоти необхідна для проведення реакції:

3,64 *г* Cu - 8,63 *г* HNO_3

0,84 *г* - х

$x = 2,2$ *г*

Маса розчину HNO_3 масою 2,2 *г* з масовою часткою 20%:

100 *г* розчину - 20 *г* HNO_3

х - 2,2 *г*

$x = 11,0$ *г*

Об'єм розчину $11,0 : 1,119 = 9,8$ *мл*.

Об'єм NO, що виділяється:

3,64 *г* - 2×22,4 *л* NO

0,84 *г* - х

$x = 0,196$ *л*.

7. При прожарюванні піриту масою 10 *т* добули SO_2 об'ємом 3500 *м*³(н.у.). Визначити чистоту піриту.

8. Для аналізу сплаву міді з двовалентним металом взяли дві наважки масою 2,0 *г* кожна. Першу обробили хлоридною кислотою, що призвело до часткового розчинення сплаву і виділення водню об'ємом 69 *мл* (н.у.). Друга наважка повністю розчинилася з виділенням Нітроген (IV) оксиду в розчині нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 48%. Об'єм розчину 12,62 *мл*. Визначити масовий склад сплаву.

9. Розчин для знежирення металів містить, *г/дм*³: NaOH – 50; Na_3PO_4 – 40; густина його складає 1090 *кг/м*³. Розрахувати витрати вихідних речовин на отримання 3 *м*³ розчину. Вихідні реагенти: а) NaOH, Na_3PO_4 , вода; б) розчин, *г/кг*: NaOH – 30; Na_3PO_4 – 25; розчин, *г/кг*: NaOH – 120; розчин, *г/кг*: Na_3PO_4 – 80.

10. Розсіл, що містить 21,5 мас. % *KCl* і 16,9 мас. % *NaCl*, кристалізують. Склад маточного розчину, що виходить з кристалізатору, мас. %: *KCl* – 12,5; *NaCl* – 18,5. Визначити склад осаду, що утворився.

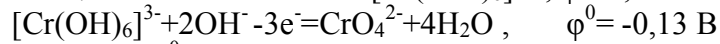
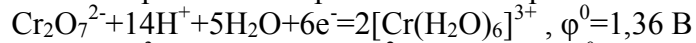
11. При електролізі 1000 *кг* розчину, що містить 26 мас. % *NaCl*, утворилося 78,8 *кг* хлору за реакцією: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 0,5\text{Cl}_2 + 0,5\text{H}_2$. Визначити масу водню і натрій гідроксиду, а також склад розчину, якщо випарувалось 8,2 % води, яка містилась в початковому розчині.

12. Чи буде працювати гальванічний елемент на реакції:
 $\text{Mn} + \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Ni}$?

Роз'язок: оскільки $\varphi^0 \text{Mn}/\text{Mn}^{2+} = -1,18 \text{ В}$ (φ_1), а $\varphi^0 \text{Ni}/\text{Ni}^{2+} = -0,25 \text{ В}$ (φ_2), то $\text{ЕРС} = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,93 \text{ В}$. Від частинки відновника (Mn) до частинки окисника (Ni^{2+}) переходять 2 електрони ($n=2$). Число Фарадея $F = 96500 \text{ Кл/моль}$. Вільна енергія Гіббса $G_{298}^0 = -nFE = -(2 \times 96500 \times 0,93) = -179490 \text{ Дж} = -179,49 \text{ кДж}$. Так як $G_{298}^0 < 0$, то реакція перебігає самочинно і її можна використати для роботи гальванічного елемента.

12. В якому середовищі краще проводити окиснення хрому (III) до хрому (VI) і використовувати сполуки (VI) в якості окисника?

Роз'язок: Систему $\text{Cr(III)} \leftrightarrow \text{Cr(VI)}$ в кислому і лужному середовищі можна виразити електронно-іонними рівняннями:



Значення φ^0 для цих систем вказує на те, що окиснення хрому (III) до хрому (VI) краще проводити в лужному середовищі, а окисні властивості хрому (VI) виражені сильніше в кислому середовищі.

13. Із чотирьох металів (срібло, мідь, алюміній і олово) вибрати ті пари, які дають найбільшу ЕРС складеного із них гальванічного елемента.

14. Яка із двох систем проявляє сильніші відновні властивості: $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+}$; $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$?

15. При рафінуванні міді струм силою 50 А виділив за 5 год. чистий метал масою 281 г. Визначити вихід за струмом.

Роз'язок:

$$m_{\text{теор.}}(\text{Cu}) = KIt = 1,036 \times 10^{-5} \text{ М}(1/2\text{Cu})It = 1,036 \times 10^{-5} \times 31,8 \times 50 \times 5 \times 60 \times 60 = 296,5 \text{ г.}$$

$$V_{\text{с}} = (m_{\text{експ.}} / m_{\text{теор.}}) 100\% = (281/296,5) 100\% = 95\%.$$

16. Визначити мінімальну кількість електроенергії (кВт×год.), необхідну для добування 1000 кг алюмінію електролізом розплаву, який містить катіони алюмінію, якщо для цього потрібна напруга 4,5 В.

Роз'язок: 96500 Кл виділяють на електроді масу речовини рівну молярній масі еквівалента. Тоді кількість витраченої електрики:

$$Q = m(\text{Al})$$

$$96500 \text{ Кл} = 9 \text{ г}$$

$$x = 10^6$$

$$x = 1,06 \times 10^{10} \text{ Кл}$$

кВт×год. – це одиниця електричної енергії рівна 1000

$$\text{Вт} \times 3600 = 3,6 \times 10^6 \text{ Дж.}$$

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Кл} \times \text{В}, \quad \text{кВт} \times \text{год.} = 3,6 \times 10^6 \text{ Дж} = 3,6 \times 10^6 \text{ Кл} \times \text{В}$$

$$x = 1,07 \times 10^{10} \times 4,5$$

$$x = 1,33 \times 10^4 \text{ кВт} \times \text{год.}$$

17. Струм силою 2 А за 1 год. 28 хв. виділив на катоді (100% вихід по струму) 6,5 г металу. Знайти молярну масу еквіваленту металу.

18. Для покриття залізної деталі витратили 327 г цинку. Знайти мінімальну масу цинк сульфату, який повинен містити розчин для електролізу, якщо вихід за струмом складає 60%.

19. Очищення технологічного газу багатотонажного синтезу аміаку (1360 т/добу) від CO_2 гарячим розчином поташу K_2CO_3 в насадковому абсорбері базується на реакції: $\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$ і відбувається в 2 етапи: попередній («грубе» очищення) – концентрація CO_2 на виході до 1,5 % і кінцевий («тонке» очищення) – вміст CO_2 на виході до 0,1 %. На етапі «грубого» очищення поглинається до 94 % CO_2 , надалі необхідно виконати розрахунки саме для цього етапу очищення. Вихідні дані для розрахунку представлено нижче:

Компонент	% об.
CO_2	17,36
CO	0,50
H_2	61,64
N_2	19,94
Ar	0,25
CH_4	0,31

Витрата конвертованого газу 200000 м³/год. Ступінь очищення газу від CO_2 0,94. Концентрація розчину поташу 25%. Ступінь карбонізації (використання) розчину поташу 0,73. Температура процесу (I етап) 363 К (90°C).

Розв'язок: визначаємо витрати компонентів:

$$- \text{CO}_2 \quad 200000 \times 0,1736 \times 44 : 22,4 = 68200 \text{ кг/год.}$$

$$- \text{CO} \quad 200000 \times 0,005 \times 28 : 22,4 = 1250 \text{ кг/год.}$$

$$- \text{H}_2 \quad 200000 \times 0,6164 \times 2 : 22,4 = 11007,1 \text{ кг/год.}$$

$$- \text{N}_2 \quad 200000 \times 0,1994 \times 28 : 22,4 = 49850 \text{ кг/год.}$$

$$- \text{Ar} \quad 200000 \times 0,0025 \times 40 : 22,4 = 892,9 \text{ кг/год.}$$

$$- \text{CH}_4 \quad 200000 \times 0,0031 \times 16 : 22,4 = 442,9 \text{ кг/год.}$$

Кількість CO_2 , що поглинається в абсорбері:

$$34720 \times 0,94 = 32636,8 \text{ м}^3/\text{год.}$$

$$68200 \times 0,94 = 64108 \text{ кг/год.}$$

На другий етап абсорбції подається наступна кількість CO₂ (витрата на виході з першого етапу абсорбції, залишкова кількість CO₂):

$$34720(1-0,94)=2083,2 \text{ м}^3/\text{год.};$$

$$68200(1-0,94)=4092 \text{ кг/год.}$$

Враховуючи високу температуру процесу (90 °C), нехтуємо фізичною абсорбцією інших компонентів суміші. Тоді склад газу на виході з абсорбера (1стадія):

Компонент	м ³ /год	%	кг/год.	%
CO ₂	2083,2	0,91	4092	3,67
CO	1000	0,44	1250	1,12
H ₂	123280	53,89	11007,1	9,88
N ₂	39880	17,43	49850	44,76
Ar	500	0,22	892,9	0,80
CH ₄	620	27,10	442,9	39,76
Разом	167363,2	100	67534,86	100

Визначимо масу розчину поташу, що подається на «грубе» очищення газу від CO₂:

$$\text{— маса } 100\% \text{— го розчину } K_2CO_3: 64108 \times 138/44=201066 \text{ кг};$$

$$\text{— маса води: } 64108 \times 18/44=26226 \text{ кг};$$

$$\text{— маса } KHCO_3: 64108 \times 100/44=291400 \text{ кг}.$$

Молярна маса: K₂CO₃ рівна 138 кг/кмоль; KHCO₃ – 100 кг/кмоль.

Оскільки ступінь карбонізації (відпрацювання) розчину поташу дорівнює 0,73, розрахуємо загальну масу калій карбонату: 201066/0,73=275432,9 кг.

Для абсорбції використовують розчин з концентрацією 25 % мас., отже маса та об'єм розчину становить: 275432,9/0,25=1101732 кг; 1101732/1232=894,26 м³, де 1232 – густина 25 % розчину K₂CO₃, кг/м³.

Матеріальний баланс абсорбера (2 етап, ступінь):

Статті приходу		Статті витрат	
Компонент	кг/год.	Компонент	кг/год.
Вихідний газ, в т.ч.	131642,9	Газ після абсорбера, в т.ч.	67534,9
CO ₂	68200	CO ₂	4092
CO	1250	CO	1250
H ₂	11007,1	H ₂	11007,1
N ₂	49850	N ₂	49850
Ar	892,9	Ar	892,9
CH ₄	442,9	CH ₄	442,9
Розчин поташу 25%, в т.ч.:	1101732	100% K ₂ CO ₃	74366,88
100% K ₂ CO ₃	275432,9	H ₂ O	800072,6
H ₂ O	826298,6	KHCO ₃	291400

Разом	1233374	Разом	1233374
-------	---------	-------	---------

20. На окиснення подають 1 т залізного купоросу, що містить, % мас.: FeSO₄·7H₂O – 95; H₂SO₄ – 2; H₂O – 3; H₂SO₄ – 92; HNO₃ – 68. Розрахувати матеріальний баланс одержання Феруму (III) сульфату, якщо сульфатну кислоту дозують згідно стехіометрії, а нітратну – з надлишком 10 %.

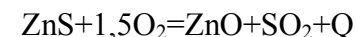
21. Скласти матеріальний баланс процесу отримання сульфідів натрію за реакцією: Na₂SO₄+4H₂=Na₂S+4H₂O, якщо ступінь перетворення водню 0,97, продуктивність за натрій сульфідом натрію – 250 т/добу. Склад натрій сульфату, % мас.: Na₂SO₄ 94. Склад технічного водню, % об.: H₂– 97, N₂– 2,2, Cl₂– 0,8.

22. Скласти матеріальний баланс виробництва кріоліту (на 1 т), якщо процес описується рівнянням: 2Al(OH)₃+12HF+3Na₂CO₃=2Na₃AlF₆+3CO₂+9H₂O.

Концентрація розчину фторводневої кислоти 15%. Соду беруть з 4% нестачею від стехіометрії

23. Вивести загальну формулу для визначення теплотворної здатності цинкової обманки, яка містить n % сірки.

Роз'язок: При н.у. теплота утворення (кДж/моль): ZnO-349,0; ZnS-201,0; SO₂ -296,9. Молекулярна маса (г/моль): ZnS-97,2; S-32,9. Чистий колчедан містить 32,9% сірки. Процес випалювання описується рівнянням:



$$Q=349,0+296,9-201,0=444,9 \text{ кДж/моль}$$

При випалюванні 1 кг ZnS виділяється тепла:

$$444,9 \times 1000/97,2=4568 \text{ кДж/кг}$$

При випалюванні цинкової обманки, яка містить n % сірки, виділяється тепла:

$$4568 \text{ n}/32,9=139 \text{ n кДж/кг}$$

24. Визначити кількість тепла, що виділяється при випалюванні 1 т піриту з 38% вмістом сірки, якщо ступінь вигорання сірки з колчедану 0,96. Чистий FeS₂ містить 53,35 % сірки і 46,65 % заліза.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М. Общая химическая технология.-М.: ИКЦ Академкнига, 2004.- 528 с.
2. Общая химическая технология: в 2-х кн. /Под ред. И.П. Мухленова: Уч-к для вузов,-3е изд. перев. и доп. -М.: Высшая школа, 1977. - 344 с.
3. Бесков В.С. Общая химическая технология .-М.: ИКЦ Академкнига, 2005. -452 с.
4. Кондуров Б.П. Общая химическая технология.-М.: ИКЦ Академкнига, 2005.-336 с.
5. Игнатенков В.И. Примеры и задачи по общей химической технологи.- М.: ИКЦ Академкнига, 2005. – 198с.
6. Соколов Р.С. Химическая технология. Учебн. пособие для вузов в 2 кн.,Т.1. Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вещества химической технологи. Производство неорганических веществ.-М.:ВЛАДОС,2000.-368с.
7. Соколов А.А. Химическая технология. Уч.пос.для вузов. в 2-х томах, Т.2. Металургические процессы. Переработка химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов.- М.:ВЛАДОС, 2000.- 448с.
8. Павлов К.Ф., Романов П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу «Процессы и аппараты химической технологи».- Л.: Химия, 1981. -560 с.
9. Дуганов Г.В., Лавриненко М.З., Петин В.А., Чмовж В.В. Охрана окружающей природной среды.- К.: Вища школа, 1988.- 304 с.
10. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении.-М.:Высшая школа, 1998.-287 с.

Навчальне видання

Мартиненко Алла Петрівна
Мартиненко Валерій Георгійович
Мартиненко Сергій Абелевич

«БІОГЕОХІМІЯ МЕТАЛІВ»
(для студентів першого курсу денної та заочної форм навчання
спеціальності 101- екологія)

Відповідальний за випуск В. Г. Мартиненко
Комп'ютерне верстання В.Г. Мартиненко

