

Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра хімії та технологій

**О. М. Строк,
І. А. Іващенко**

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ЧАСТИНА I

Конспект лекцій

Луцьк – 2021

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 6 від 17 лютого 2021 р.)

Рецензенти:

Лавринюк З. В., кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Шемет В. Я., кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету.

О. М. Строк, І. А. Іващенко

Неорганічна хімія. Частина I: Конспект лекцій для студ. спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія, 161 Хімічні технології та інженерія. Видання перше. / Укладачі: Оксана Мар'янівна Строк, Інна Алімівна Іващенко. – Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2021. – 120 с.

Конспект лекцій містить тематичний план лекційних занять, текст лекцій та список рекомендованої літератури. Видання перше.

Для студентів I курсу спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія, 161 Хімічні технології та інженерія.

ЗМІСТ

| | |
|--|-----|
| <i>Пояснювальна записка</i> | 4 |
| <i>Змістовий модуль 1. Гідроген. Елементи VII групи Періодичної системи</i> | 5 |
| Тема 1. Загальні закономірності s- і p-елементів | 5 |
| Тема 2. Гідроген, його властивості. Сполуки Гідрогену | 7 |
| Тема 3. Елементи VII групи. Підгрупа галогенів | 13 |
| Тема 4. Підгрупа Мангану | 26 |
| <i>Змістовий модуль 2. Елементи VI групи Періодичної системи</i> | 32 |
| Тема 5. Загальна характеристика елементів VI-ої групи. Оксиген та його сполуки. | 32 |
| Тема 6. Сульфур та його сполуки | 39 |
| Тема 7. Підгрупа Селену | 49 |
| Тема 8. Підгрупа Хрому | 55 |
| <i>Змістовий модуль 3. Елементи V групи Періодичної системи</i> | 63 |
| Тема 9. Загальна характеристика елементів V-ої групи. Нітроген та його сполуки | 63 |
| Тема 10. Фосфор та його сполуки | 74 |
| Тема 11. Підгрупа Арсену | 81 |
| Тема 12. Підгрупа Ванадію | 86 |
| <i>Змістовий модуль 4. Елементи IV групи Періодичної системи</i> | 93 |
| Тема 13. Загальна характеристика елементів IV-ої групи. Карбон. Неорганічні сполуки Карбону. | 92 |
| Тема 14. Силіцій та його сполуки | 102 |
| Тема 15. Підгрупа Германію | 108 |
| Тема 16. Підгрупа Титану | 113 |
| <i>Бібліографія</i> | 117 |

Пояснювальна записка

Навчальна дисципліна «Неорганічна хімія» читається студентам галузей знань – 10 «Природничі науки» та 01 «Освіта», спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 «Хімія», освітньої програми «Хімія» у II-му семестрі першого року навчання та I-му семестрі другого року навчання. Згідно з навчальним планом на вивчення дисципліни відводиться 174 аудиторних годин – з них 102 години у II-му семестрі першого року навчання (48 лекційних та 68 лабораторних) та 72 години у I-му семестрі другого року навчання (24 лекційних та 34 лабораторних).

Щоб оволодіти хімічними знаннями, систематичне вивчення відомих істин хімічної науки повинно поєднуватися із засвоєнням методики хімічного експерименту та навичок самостійного виконання експериментальних хімічних досліджень.

Тому, **метою** викладання навчальної дисципліни «Неорганічна хімія» є:

1) загально-виховна і розвиваюча функції, що полягають у формуванні наукового світогляду і моральних якостей студента, у розвитку сучасних форм теоретичного мислення, у здатності аналізувати явища;

2) практична функція, що пов'язана із засвоєнням провідних ідей, понять і законів хімії, з формуванням умінь і навичок для застосування хімічних законів і процесів, використання хімічних речовин і матеріалів у сучасній техніці.

При викладанні дисципліни постійно підкреслюється конкретний зв'язок питань, що розглядаються за програмою курсу, з питаннями, які можуть виникнути у практичній діяльності хіміка.

Основними завданнями вивчення дисципліни «Неорганічна хімія» є:

- розвинути у студентів хімічне мислення і діалектичний світогляд;
- домогтись твердого засвоєння основних теорій, законів загальної та неорганічної хімії, властивостей хімічних елементів та їх сполук, їх взаємозв'язку та перетворень;
- навчити студентів поводитись і працювати у хімічній лабораторії, засвоїти правила техніки безпеки;
- виробити у студентів навички хімічного експерименту;
- навчити студентів співставляти теоретично набуті знання з експериментально одержаними;
- навчити студентів розв'язувати хімічні задачі з усіх розділів курсу;
- показати взаємозв'язок неорганічної хімії з виробництвом, побутом, живою та неживою природою.

Конспект лекцій відповідає програмі навчальної дисципліни «Неорганічна хімія» і є необхідним навчально-методичним виданням. У конспекті лекцій послідовно викладений теоретичний матеріал згідно змістових модулів дисципліни, що допоможе студентам у підготовці до лабораторних занять, модульних контрольних робіт та іспитів.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1.

Гідроген. Елементи VII групи Періодичної системи

ТЕМА 1

Загальні закономірності *s*- і *p*-елементів

У *s*- і *p*-елементів валентними є електрони і орбіталі зовнішнього шару. Число зовнішніх електронів відповідає номеру групи, у якій знаходиться елемент (крім H і He).

У *періодах і групах* характер зміни атомних радіусів, енергії іонізації та спорідненості до електрона атомів є закономірним. Орбітальні радіуси атомів із збільшенням атомного номера елемента у *періоді* зменшуються, а енергія іонізації в цілому зростає. Спорідненість до електрона по періодах зростає. Найбільші значення мають *p*-елементи VII групи. Найменші чи, навіть, від'ємні мають атоми з конфігурацією s^2 (Be, Mg, Zn), s^2p^6 (Ne, Ar, Kr) чи наполовину заповненим *p*-шаром (N, P, As). Це є доказом підвищеної стійкості вказаних електронних конфігурацій.

У *підгрупах* елементів із зростанням атомного номера елемента (збільшення числа електронних шарів) розміри атомів у цілому збільшуються, а енергія іонізації зменшується. Електронегативності елементів при переході в періоді від I до VII групи зростають, а по підгрупах зверху донизу зменшуються.

У характері зміни властивостей елементів по *періоду* виявляється *внутрішня періодичність*, а по *підгрупі* – *вторинна періодичність*.

Так, при переході від *s*-елемента I групи до *p*-елемента VIII групи на кривих енергії іонізації та кривій зміни радіусів атомів спостерігаються внутрішні максимуми і мінімуми (рис. 1, 2). Це свідчить про внутрішньоперіодичний характер зміни цих властивостей по періоду. Поясненням цих закономірностей є уявлення про *екранування ядра*.

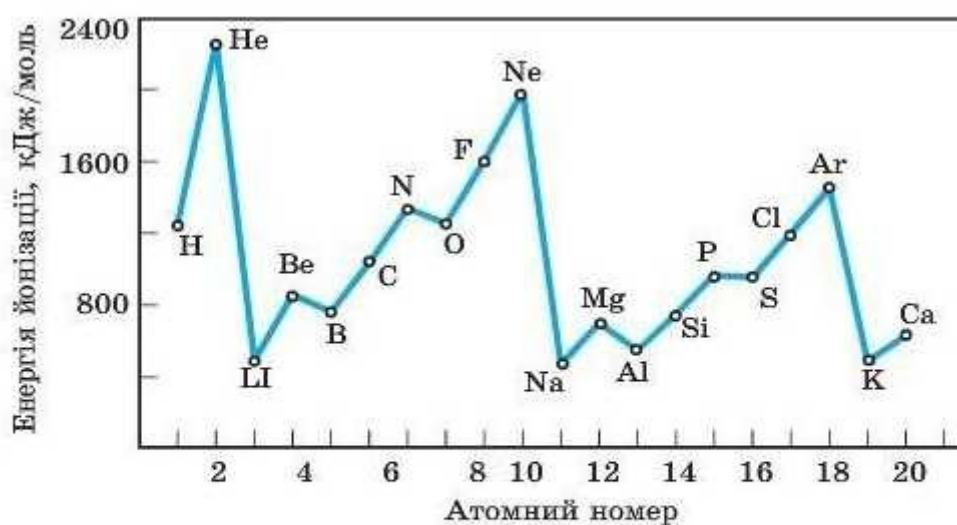


Рис. 1. Залежність енергії іонізації від атомного номера елемента

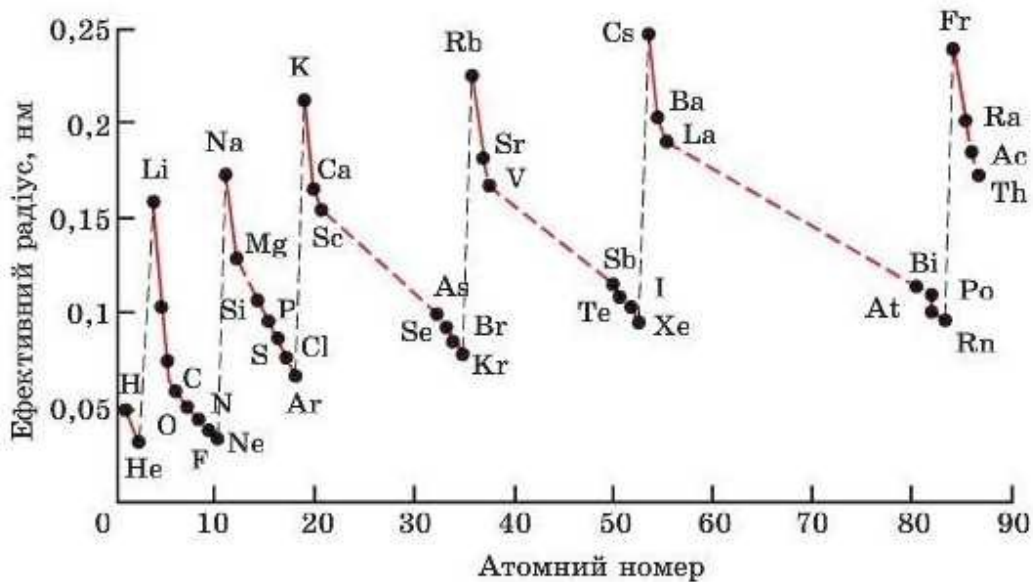


Рис. 2. Залежність ефективного радіуса від порядкового номеру елемента

Ефект екранування ядра зумовлений електронами внутрішніх шарів, які, затуляючи ядро, послаблюють притягання до нього зовнішнього електрона. Так, при переході від Берилію ${}^4\text{Be}$ до Бору ${}^5\text{B}$, незважаючи на збільшення заряду ядра, енергія іонізації атомів зменшується: ${}^4\text{Be} - 9,32 \text{ eV}$, ${}^5\text{B} - 8,29 \text{ eV}$.

Це пояснюється тим, що притягання до ядра $2p$ -електрона атома Бору послаблено за рахунок екрануючої дії $2s$ -електронів. Тому у підгрупах s - і p -елементів спостерігається тенденція до зменшення енергії іонізації атомів.

У характері зміни властивостей s - і p -елементів у підгрупах чітко спостерігається вторинна періодичність. Для її пояснення використовують уявлення про **проникнення електрона до ядра**. Електрон будь-якої орбіталі певний час може знаходитись в області, близькій до ядра. Інакше кажучи, зовнішні електрони проникають до ядра через шари внутрішніх електронів. Ефект проникнення електронів збільшує міцність зв'язку зовнішніх електронів з ядром.

Користуючись уявленням про проникнення електронів до ядра, розглянемо характер зміни радіусів атомів елементів у підгрупі Карбону. У ряді $\text{C}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{Sn}-\text{Pb}$ виявляється загальна тенденція збільшення атомного радіуса. Однак ця зміна носить немонотонний характер. При переході від Si до Ge зовнішні p -електрони проникають під екран з десяти $3d$ -електронів і тим самим зміцнюють зв'язок з ядром і стискають електронну оболонку атома. Зменшення розміра атома Pb у порівнянні з Sn зумовлене проникненням $6p$ -електронів під екран десяти $5d$ -електронів і чотирнадцяти $4f$ -електронів.

Цим же пояснюється немонотонність зміни енергії іонізації атомів у ряді $\text{C}-\text{Pb}$ і її вище значення для Pb у порівнянні з атомом Sn .

ТЕМА 2

Гідроген, його властивості. Сполуки Гідрогену

1. Загальна характеристика

Систематичне вивчення властивостей хімічних елементів почнемо із вивчення властивостей Гідрогену, який у порівнянні з іншими елементами, має найпростішу будову атома. Його електронна конфігурація в основному стані $1s^1$. Простота електронної структури атома Гідрогену не означає, що його хімія є простою. Навпаки, вона дуже відрізняється від хімії інших елементів.

Основна особливість Гідрогену полягає у тому, що, на відміну від інших елементів (окрім Гелію), у його атомі валентний електрон знаходиться безпосередньо поблизу атомного ядра. Втративши цей електрон, атом Гідрогену перетворюється в позитивно заряджений іон H^+ – елементарну частинку **протон**.

Особливість будови електронної оболонки атома Гідрогену не дозволяє однозначно вирішити, в якій групі Періодичної системи він повинен знаходитись. Справді, якщо виходити з числа валентних електронів його атома, то Гідроген повинен знаходитись у I-й групі, що підтверджується також подібністю спектрів лужних металів і Гідрогену. Подібністю до лужних металів є також і його здатність давати у розчинах гідратований однозарядний іон H^+ (р). Але у стані вільного іону H^+ (г) – протону – він не має нічого спільного з іонами лужних металів. Окрім того, енергія іонізації атома Гідрогену (13,6 еВ чи 1312 кДж/моль) значно перевищує енергії іонізації лужних металів ($E_i(Li)=5,39$ еВ).

Якщо ж виходити з того, що до завершення зовнішнього енергетичного рівня атому Гідрогену не вистачає одного електрона, то його слід помістити у VII групу. Крім того, як і атоми галогенів, атом Гідрогену характеризується високим значенням енергії іонізації ($E_i(F)=17,42$ еВ). Однак Гідроген – особливий елемент, тому розташування його в тій чи іншій групі Періодичної системи є досить умовним.

Оскільки енергія іонізації атома Гідрогену є досить високою, то сполуки Гідрогену (+1), навіть, з найбільш електронегативними елементами, як Флуор чи Оксиген, не є іонними. Завдяки високій поляризуючій дії H^+ ці сполуки мають ковалентний тип зв'язку. Специфіка будови атома Гідрогену зумовлює існування для багатьох його сполук особливого зв'язку – водневого.

Гідроген здатний утворювати іон H^- , і цей процес є екзотермічним (спорідненість до електрона 0,75 еВ). Тому для Гідрогену у ступені окиснення -1 можливі іонні сполуки.

Таким чином, Гідроген – **неметал**. У сполуках може виявляти ступені окиснення $+1$ і -1 . Як і для галогенів, для Гідрогену характерними сполуками є як іонні, так і ковалентні: у ступені окиснення -1 утворює іонні, а у ступені окиснення $+1$ – ковалентні сполуки.

2. Історія відкриття водню

Перші відомості про водень як «горюче повітря» зустрічаються у трактатах дослідників XVI–XVII ст. Історики вважають, що утворення водню спостерігав Парацельс

при дії сульфатної кислоти на залізо (XVI ст.), але добувати водень в помітних кількостях тоді ще не вміли.

Лише англійський хімік-флогістик Генрі Кавендіш, якого у свій час вважали «найбагатшим серед учених і найученішим серед багатіїв», зумів досить повно дослідити водень. Будучи досить багату людиною, Кавендіш добре обладнав свою хімічну лабораторію, де у 1766 році і відкрив водень. Він виділив його дією хлоридної, сульфатної кислот на цинк, залізо та олово. Цим методом і зараз користуються у лабораторіях для одержання водню.

Дещо пізніше воднем зацікавився Антуан Лавуаз'є, який у 1783 році добув його дією водяної пари на розжарене залізо. Одержаний таким чином водень у ті часи стали використовувати для наповнення аеростатів французької революційної армії. Аеростати, наповнені воднем, використовують і тепер. Однак водень – вогнебезпечний, тому його все більше витісняє гелій.

3. *Поширеність у природі*

Гідроген – досить поширений елемент земної кори (літосфера, атмосфера, гідросфера) (17 ат. % або 3 мол.%). У вільному стані його дуже мало (вулканічні та інші природні гази). Основна маса – у вигляді сполук (вода – 2/3 поверхні землі, нафта, кам'яне та буре вугілля, глини, а також усі живі та рослинні організми). Однак він найпоширеніший елемент космосу: становить половину маси Сонця, більшості зірок. Планети Сатурн, Юпітер в основному складаються з Гідрогену. Присутній в атмосфері багатьох планет, в кометах, газових туманностях, міжзірковому газі.

Для Гідрогену відомо три ізотопи – ${}^1_1\text{H}$ – протій, ${}^2_1\text{D}$ – дейтерій і ${}^3_1\text{T}$ – тритій. З них перші два – стабільні, співвідношення D : H = 1 : 6800. Тритій – радіоактивний з періодом піврозпаду $T_{1/2} = 12,26$ роки. Вважається, що реакція ${}^3_1\text{T} = {}^3_2\text{He} + \beta^-$ є основним джерелом ізоотопів ${}^3_2\text{He}$ в атмосфері Землі.

4. *Прості речовини. Властивості*

Маючи один електрон, Гідроген у незбудженому стані може утворювати лише двохатомні молекули з електронною конфігурацією $[\sigma_s^{3\text{в}}]^2$. При цьому, виходячи з ізоотопного складу, можливі 6 видів молекул: H₂, D₂, T₂, HD, HT, DT.

Молекула водню характеризується високою міцністю, малою поляризованістю, малими розмірами і масою, а, отже, і великою рухливістю. Тому у водню дуже низькі температури плавлення (–259,1 °С) і кипіння (–252,6 °С). У цьому він поступається лише гелію (–272 і –269 °С). З тих же причин він погано розчиняється у воді (2 об'єми H₂ у 100 об'ємах води при н.у.) і органічних розчинниках. Краще – у деяких металах: Pd (1 об. Pd при 80 °С поглинає до 900 об. H₂), Pt, Ni.

Завдяки високій енергії дисоціації (435 кДж/моль) розпад молекули водню на атоми відбувається лише вище 2000 °С.

При дуже високих тисках (2 млн. атм.) водень може переходити у металічний стан (гексагональна комірка). У вузлах кристалічної ґратки містяться протони, а електрони стають спільними для всього кристалу; такий кристал володіє металічною провідністю.

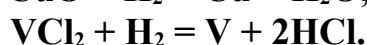
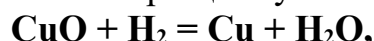
Водень – безбарвний газ, без запаху, найлегший з усіх газів.

Оскільки для нього можливі і позитивний, і негативний ступені окиснення, водень може виявляти і відновні, і окислювальні властивості. За звичайних умов завдяки стійкості молекули він порівняно малоактивний і безпосередньо взаємодіє лише з фтором. При нагріванні взаємодіє з багатьма неметалами – хлором, бромом, киснем тощо, наприклад:

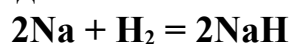


Ці реакції відбуваються з виділенням великої кількості тепла, що свідчить про високу міцність зв'язків Н–Сl, Н–О. (Суміш водню з киснем при співвідношенні 2:1 називається *гримучим газом*).

Під час нагрівання водень здатний відновлювати багато металів з оксидів чи галогенідів, виявляючи при цьому також відновні властивості:

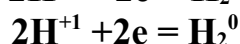
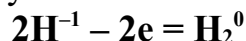


Як окисник водень взаємодіє з активними металами:

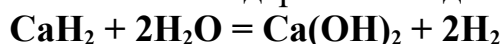


5. Одержання і застосування водню

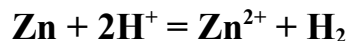
Оскільки у сполуках Гідроген виявляє ступені окиснення –1 і +1, його одержання у вільному стані базується на таких окисно–відновних процесах:



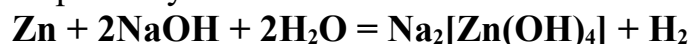
Перший процес лежить в основі одержання водню з гідридів, наприклад:



Переважно в лабораторії його одержують дією розведеної хлоридної чи сульфатної кислот на цинк:



Якщо активний метал утворює амфотерний гідроксид, то водень можна одержати з лужного розчину:

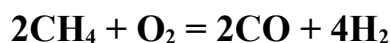


Дуже чистий водень в лабораторних умовах добувають електролізом водних розчинів КОН чи NaOH.

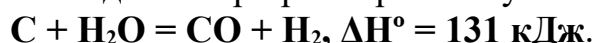
У промисловості водень добувають з природного газу, коксового газу. Воно базується на каталітичних реакціях (каталізатор – активований Fe_2O_3) взаємодії з водяною парою (конверсії) вуглеводнів і CO:



Водень одержують також неповним окисненням вуглеводнів:



або відновленням з водяної пари розжареним вугіллям:



При цьому утворюється *генераторний газ*. Витрати енергії при його одержанні компенсують за рахунок реакції неповного окиснення вугілля:



Комбінуючи ці процеси, одержують *водяний газ*, що містить суміш CO і H_2 .

Сучасним методом добування водню високої чистоти є електроліз води (20% усього водню), а також глибоким охолодженням коксового газу (25%).

Водень широко використовується у хімічній промисловості для синтезу амоняку, метанолу, гідроген хлориду, для гідрогенізації твердого і рідкого пального, жирів тощо. У суміші з СО як водяний газ використовують як пальне. Горіння водню у кисні дає високу температуру (2600°C), що використовують при зварюванні і різанні тугоплавких металів, кварцу. Рідкий водень використовують як одне з найефективніших реактивних палив. В наш час проблема захисту навколишнього середовища стимулює різке зростання інтересу до водню як екологічно чистого пального.

В атомній енергетиці для здійснення ядерних реакцій синтезу гелію використовують ізотопи – тритій і дейтерій.

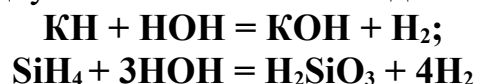
6. *Сполуки Гідрогену із ступенем окиснення –1*

Коли водень виступає окисником, він поводить себе як галоген, утворюючи аналогічні галогенідам сполуки – *гідриди*. Однак окислювальною активністю водень суттєво поступається галогенам. Тому чітко виражений іонний характер мають гідриди найактивніших металів – лужних і лужно-земельних.

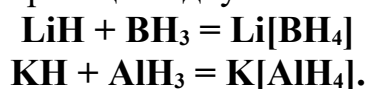
Йонні гідриди – білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення, тобто солі. Їхні розплави мають високу електропровідність, при електролізі розплавів на аноді виділяється водень. Гідриди s-елементів I-ої групи, як і більшість галогенідів, мають структуру типу NaCl. У хімічному відношенні виявляють основні властивості.

До *ковалентних* належать гідриди менш електронегативних, ніж сам Гідроген, елементів, наприклад, SiH₄, BH₃. За хімічною природою – це кислотні сполуки.

Різницю у хімічній природі гідридів можна встановити за їх поведінкою при гідролізі. Реакції відбуваються як окисно-відновні і йдуть до кінця:



Різницю між основними та кислотними гідридами чітко видно також при їх взаємодії між собою (така реакція відбувається в неводному середовищі):



7. *Сполуки Гідрогену із ступенем окиснення +1*

Численні сполуки з ковалентним типом зв'язку. За звичайних умов – це газу (HCl, H₂S, H₃N), рідини (H₂O, HF, HNO₃), тверді речовини (H₃PO₄, H₂SiO₃). Властивості цих сполук значно залежать від природи електронегативного елемента. Зокрема, для сполук, які містять зв'язок H–F, H–O, H–N, характерним є водневий зв'язок. Тому за звичайних умов HF і H₂O – рідини. Якщо порівняти температури плавлення і кипіння однотипних бінарних сполук Гідрогену з елементами даної групи, то видно, що за рахунок утворення водневих зв'язків HF, H₂O і H₃N виявляють аномально високі температури плавлення і кипіння (рис. 3).

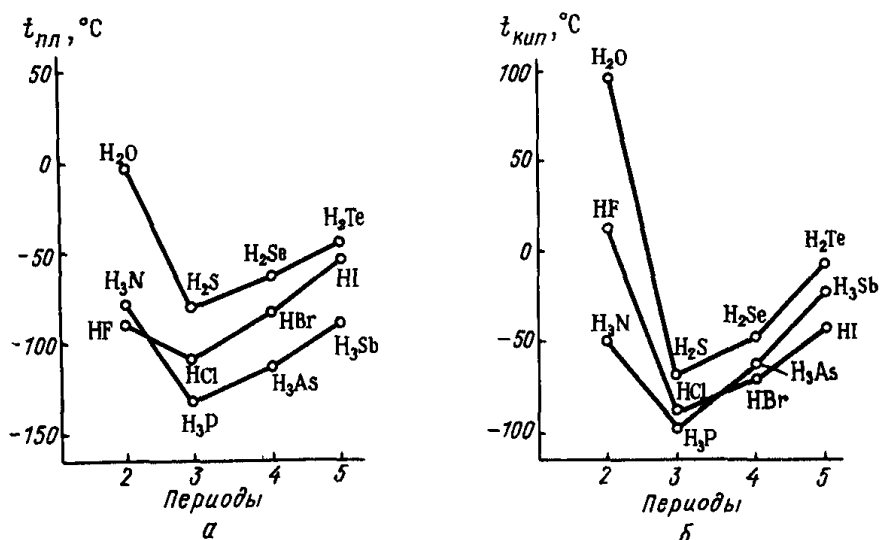
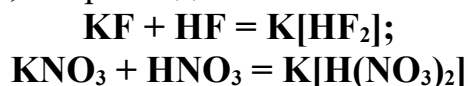


Рис. 3. Температури плавлення і кипіння однотипних сполук

За рахунок здатності утворювати водневі зв'язки і вступати в донорно-акцепторну взаємодію рідкі HF, H₂O і H₃N є хорошими іонізуючими розчинниками. Ступінь і характер кислотно-основної іонізації в системі з двох сполук Гідрогену (I) залежить від їх донорно-акцепторної активності. Так, в ряді HF–H₂O–H₃N із зменшенням числа неподілених електронних пар зростає спорідненість до протона. Оскільки в H₃N вона є більшою, ніж у H₂O, то кислоти, слабкі у водних розчинах, у рідкому амоніаку іонізуються значно сильніше. Наприклад, HCN у воді – дуже слабка кислота, а в рідкому амоніаку – подібна до HNO₃ у воді.

Гідроген, як неметалічний елемент, здатний утворювати аніонні комплекси – гідрогенати, наприклад:



Гідрогенат-комплекси утворюються за рахунок водневих зв'язків [F⋯H⋯F]⁻, [O₂NO⋯H⋯ONO₂]⁻. Більшість гідрогенатів може існувати лише в неводних розчинах, твердому стані або насичених водних розчинах.

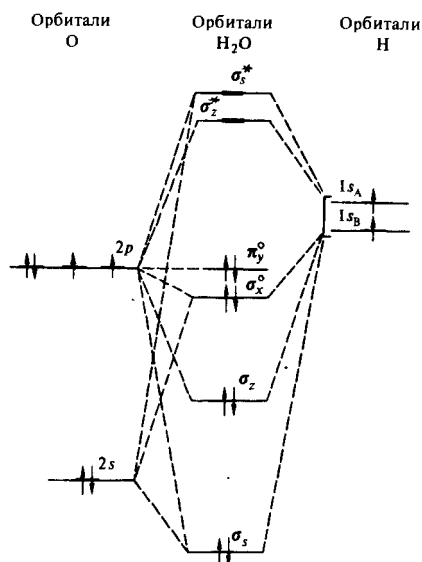
Атоми Гідрогену входять до складу кислих солей типу NaHS, NaHCO₃, NaHSO₄. Групи HS⁻ тощо можуть існувати у вигляді вільних іонів і називаються гідрогенсульфід- і т.д. Структури таких солей у твердому стані зумовлені наявністю водневого зв'язку.

8. Вода

Найпоширенішою сполукою Гідрогену є вода. Академік А. П. Карпінський (російський геолог, академік) назвав воду найкориснішою корисною копалиною Землі. Вода становить 50–99% маси будь-якої живої істоти. Кров людини на 4/5 складається з води, м'язи – 35% води.

1) Будова молекули

Молекула води має кутову будову, що відповідає sp³-гібридації атома Оксигену. У молекулі води дві sp³-гібридні орбіталі атома Оксигену беруть участь в утворенні двох зв'язків O–H. На двох інших sp³-гібридних орбіталах розміщені дві незв'язуючі електронні пари. Валентний кут становить 104,5°.



Згідно теорії МО модель молекули води відповідає розміщенню 8 валентних електронів на двох зв'язуючих та двох незв'язуючих орбіталях (рис. 4):

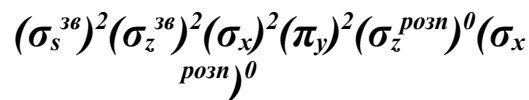


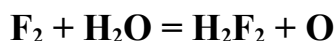
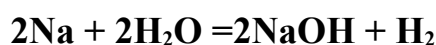
Рис. 4. Енергетична діаграма H₂O

2) **Діаграма стану води** (див. конспект лекцій I семестр «Загальна хімія»)

3) **Властивості**

Густина води при 4°C – 1 г/см³. Зі зниженням температури густина зменшується, тому лід плаває на поверхні води.

З хімічного боку вода є дуже стійкою сполукою. В той же час вона є досить хімічно активна, здатна реагувати як з активними металами, так і з активними неметалами:



Хлор, бром та йод реагують з водою за іншою схемою:



Вода сполучається з оксидами, кислотами, основами і солями. Оксиди утворюють з водою кислоти, основи чи амфотерні гідроксиди. Коли ж кислоти, основи чи солі сполучаються з водою, то при цьому утворюються кристалогідрати: KOH·H₂O; H₂SO₄·2H₂O; CuSO₄·5H₂O. Гідроліз солей відбувається за присутності води.

Залежно, яким способом приєднана вода, вона матиме різну природу. Розрізняють три типи води, яка утримується різними речовинами: *конституційна, кристалізаційна та гігроскопічна.*

Конституційна вода входить до складу тих речовин, які при зневоднюванні змінюють свою хімічну природу. Так, при зневодненні Ca(OH)₂ утворюється оксид, а при зневодненні нітратної кислоти вона перестає існувати. Отже, конституційна вода своєю присутністю визначає специфіку тієї сполуки, до якої вона входить.

Відщеплення *кристалізаційної* води призводить до деякої зміни хімічних властивостей сполуки, до складу якої вона входить, але специфічна природа її залишається тією ж. Наприклад, при відщепленні однієї молекули води від KOH·H₂O основа не перестає бути основою. При втраті води CuSO₄·5H₂O змінюється забарвлення солі, але сольові ознаки залишаються.

Втрата ж *гігроскопічної* води, як правило, не викликає ніяких хімічних змін, бо вона хімічно не зв'язана з відповідними речовинами.

Відомо чимало речовин, що дуже притягують воду; їх використовують як осушувачі. Так, для поглинання води використовують фосфатний ангідрид (P_2O_5), сульфатну кислоту, кальцій хлорид, магній перхлорат (ангідрон), купрум сульфат, кальцій оксид, силікагель. Якщо силікагель притягує воду завдяки сильному адсорбційному ефекту, то сульфатна кислота, ангідрон, кальцій хлорид утворюють з водою кристалогідрати. Фосфатний ангідрид та кальцій оксид утворюють конституційні сполуки.

9. *Металічні сполуки Гідрогену*

Металічними властивостями володіють сполуки Гідрогену з *d*- і *f*-елементами. Вони одержуються у вигляді металоподібних темних порошків чи крихкої маси, їх електро- і теплопровідність типова для металів. Це гідриди нестехіометричного складу, вони належать до твердих розчинів включення. Ідеальний склад металічних гідридів відповідає формулам MH (VH , NbH , TaH), MH_2 (TiH_2 , ZrH_2 , HfH_2 , ScH_2) і MH_3 (UH_3 , PaH_3). *d*-Метали VI–VIII груп малоактивні по відношенню до водню. Їх використовують для одержання покриттів із відповідного металу, а також для одержання відповідного металу у вигляді порошку.

ТЕМА 3

Елементи VII групи. Підгрупа галогенів

1. *Загальна характеристика елементів*

До VII групи належать галогени та елементи підгрупи Мангану. Між елементами обох підгруп простежується подібність властивостей сполук у найвищому ступені окиснення. Істотна відмінність між елементами головної та побічної підгруп проявляється при зіставлянні простих речовин та сполук з нижчими ступенями окиснення. Тому обидві підгрупи розглядаються окремо.

До галогенів належать F, Cl, Br, I та At. Назва «галогени» (солероди) зумовлена їх властивістю утворювати солі при безпосередній взаємодії з металами. Атоми елементів мають таку конфігурацію зовнішнього електронного шару: ns^2np^5 . Відповідно до конфігурації зовнішнього та передзовнішнього шарів Бром, Йод та Астат об'єднують у підгрупу Броду; Флуор та Хлор належать до типових елементів (елементи перших трьох періодів називають типовими, їх властивості плавно змінюються від типового металу до благородного газу).

Хлор – неповний електронний аналог Флуору. Має один неспарений електрон, що і визначає його подібність з Флуором та Гідрогеном. Однак у Хлору більший розмір валентних орбіталей (*3d*-орбіталі), тому менше значення енергії іонізації, більший радіус. Максимальне КЧ = 6.

У більшості сполук Хлор як дуже електронегативний елемент (ЕН = 3) проявляє ступінь окиснення –1. Лише у сполуках з більш електронегативними, ніж він, Флуором, Оксигеном та Нітрогеном виявляє позитивні ступені окиснення. Особливо різноманітними є сполуки Хлору з

Окисеном, у яких він виявляє ступені окиснення +1, +3, +5, +7, а також +4 і +6.

Бром та йод, як і типові елементи підгрупи, мають по одному неспареному електрону, тому і виявляють велику подібність з ними. Але у високих ступенях окиснення елементи підгрупи Броду суттєво відрізняються від типових елементів. Виявляють ступені окиснення: -1, +1, +3, +5 і +7, з яких найстійкішими є -1 та +5.

У ряді F-Cl-Br-I-At радіус атомів збільшується, а енергія іонізації зменшується. Це свідчить про послаблення ознак неметалічності. Флуор – найбільш яскраво виражений елемент-неметал; в Астату виявляються вже деякі ознаки металічності.

| Елемент | F | Cl | Br | I | At |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------|
| Ковалентний радіус, нм | 0,064 | 0,099 | 0,114 | 0,133 | – |
| Спорідненість до електрона, еВ | 3,5 | 3,6 | 3,5 | 3,3 | – |
| Енергія іонізації, еВ | 17,42 | 12,97 | 11,81 | 10,45 | 9,2 |
| Вміст у земній корі, мол. ч. % | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | $2,6 \cdot 10^{-2}$ | $8,5 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ | сліди |

2. Історія відкриття

Першим з галогенів було відкрито **хлор**. У 1774 році Карл Вільгельм Шеєле (шведський хімік) отримав хлор дією хлоридної кислоти на піролюзит (MnO_2). Він уперше описав його властивості. Досліджували хлор Бертолле, Берцеліус. Велика заслуга у вивченні властивостей хлору належить Гемфрі Деві.

На початку XIX ст. у Європі клекотала війна. Хіміки шукали сировину для виробництва пороху. Калійну селітру добували з поташу. У Франції, яка перебувала в облозі і торгувати з іншими країнами не могла, поташ добували з попелу водоростей. На одному із заводів працював аптекар **Куртуа**, який випадково відкрив **йод** (1811 р.). Одного разу, виганяючи з аптеки кішку, що перекинула склянку з сульфатною кислотою на попіл водоростей, він звернув увагу на фіолетовий дим. Аптекар зацікавився взаємодією сульфатної кислоти з попелом водоростей і після проведення дослідів зробив висновок про існування нової речовини. Остаточного існування йоду було доведено **Гей-Люссаком** у 1814 р. Він встановив хімічну подібність йоду до хлору і назвав його за тим же принципом. Грецькою мовою **хлорос** означає зелено-жовтий, а **йодос** – фіолетовий.

Бром відкрито майже одночасно трьома хіміками. У Гейдельберзькому університеті (Німеччина) навчався студент **Льовіг**. Одного разу він намагався одержати йод з соляного розчину дією на нього хлору. Після екстрагування бурого розчину ефіром він одержав червону рідину (1825 р.). Майже тоді ж французький хімік **Баллар** досліджував залишкові розчини від кристалізації солі з солоних джерел і також за допомогою хлорування та ефірної екстракції виділив невідому червону рідину. Після її дослідження у 1826 р. він писав, що знайшов нову просту речовину, яка за своїми властивостями схожа до хлору та йоду.

Деяко раніше за Баллара бром виділив **Юстус фон Лібіх** (німецький хімік), але прийняв його за сполуку хлору з йодом. Назву ж дав **Дюлонг**. Грецькою – зловонний.

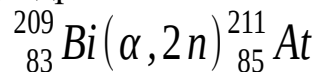
Пізніше всіх винайшли **флуор**. Довгий час його на могли одержати через велику хімічну активність. Спроби багатьох хіміків виділити його з флюориту закінчувались отруєнням дослідника (Деві).

3. *Поширеність у природі*

Флуор та **хлор** досить поширені елементи, їх вміст у земній корі майже однаковий (0,028 і 0,025 мол. ч., %). Із мінералів флуору найбільше значення мають: флюорит або плавиковий шпат CaF_2 , кріоліт – Na_3AlF_6 , фторапатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Сполуки Флуору містяться в організмі людини (в основному в зубах і кістках). Хлор зустрічається, в основному, у вигляді хлоридів. Найважливіші мінерали: кам'яна сіль (галіт) NaCl , сильвін – KCl , сильвініт – $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$, карналіт – $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, багато у морській воді, живих організмах.

У природі зустрічається лише один ізотоп ^{19}F . Штучно добуто ізомери з масовими числами від 16 до 21. Для хлору відомо два природних ізомери ^{35}Cl і ^{37}Cl . Штучно добуто і радіоактивні ізомери з масовими числами від 33 до 39.

Бром та йод – досить поширені елементи на Землі. Природний бром складається з двох стабільних ізомерів ^{79}Br і ^{81}Br , йод – з одного ^{127}I . Астат у природі практично не зустрічається. Його одержують штучно бомбардуванням атомів Бісмуту ядрами Гелію:



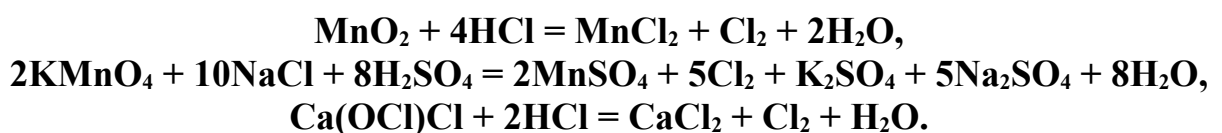
Зазвичай бром зустрічається в калійних мінералах хлору, бромкарналіт $\text{KBr}\cdot\text{MgBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Йод – як домішка NaIO_3 в чилійській селітрі. Бром та йод знаходяться в морській воді, у нафтових водах. Деякі морські водорості містять у своєму складі йод. Через те, що бром та йод не мають своїх власних мінералів, їх можна віднести до розсіяних елементів.

4. *Одержання та застосування галогенів*

Фтор одержують електролізом розплавів KHF_2 в розчині HF (при 80–120°C). За рахунок високої хімічної активності фтор викликає корозію майже всіх металів. Як матеріал апаратури для одержання фтору, його зберігання та транспортування використовують нікель (чи його сплави), який стійкий до дії фтору за рахунок утворення захисної плівки NiF_2 .

Фтор використовують для синтезу UF_6 (він використовується при розділенні ізомерів урану), фреонів (холодоагентів, CCl_2F_2), фторуєчих агентів (BrF_3), полімерних матеріалів – фторопластів, які мають високу хімічну стійкість, зокрема, тефлону – $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$. Рідкий фтор і ряд його сполук використовують як окисники ракетного палива.

Хлор одержують окисненням хлоридів: у лабораторії – хімічним окисненням концентрованої хлоридної кислоти чи хлоридів оксидами чи солями металів у вищих ступенях окиснення чи хлорним вапном у апараті Кіппа:



У промисловості – електролізом водного розчину чи розплаву NaCl .

Використовують хлор для стерилізації питної води, як окисник в хімічній промисловості, для добування хлороводню.

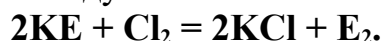
Бром і йод одержують, окислюючи броміди і йодиди, наприклад, за реакцією:



або як окисник використовують концентровану сульфатну кислоту



При одержанні бром у та йоду часто як окисник використовують хлор:



5. Прості речовини. Властивості

Молекули галогенів двоатомні.

За звичайних умов **фтор** – газ світло-зеленого кольору, **хлор** – газ зелено-жовтого кольору, **бром** – червоно-бура рідина, **йод** – чорно-фіолетові кристали з металічним блиском, **астат** – тверда речовина металічного вигляду. Розчинність галогенів у воді порівняно мала. Зокрема, 1 об'єм води розчиняє близько 2 об'ємів хлору, розчинність бром та йоду ще гірша. При охолодженні водних розчинів виділяються кристалогідрати клатратного типу $\text{E}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Елементи підгрупи Бром краще розчиняються в органічних розчинниках (спирт, бензен, ефір, сірковуглець). Цим користуються для виділення бром та йоду з різних сумішей.

| | F_2 | Cl_2 | Br_2 | I_2 | At_2 |
|---------------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| Тпл, °С | -219,7 | -101 | -7,2 | 113,6 | 244 |
| Ткип, °С | -188,2 | -34 | 59,8 | 184,35 | 309 |
| $d_{\text{ЕЕ}}$, нм | 0,142 | 0,200 | 0,229 | 0,2667 | – |
| $\Delta H_{\text{дис}}$, кДж/моль | 159 | 243 | 199 | 150,7 | 117 |

Енергія дисоціації хлору більша (243 кДж/моль), ніж у фтору (159), що пояснюється додатковим π -зв'язуванням, яке виникає за донорно-акцепторним механізмом рахунок неподіленої пари електронів одного атома хлору і вільної $3d$ -орбіталі іншого.

У ряді Br_2 – I_2 – At_2 із збільшенням між'ядерної відстані енергія дисоціації зменшується. В цьому ж ряді зростає поляризованість молекул, а, отже, і зростає здатність до міжмолекулярної взаємодії, тому і зростають температури плавлення і кипіння.

Усі галогени – сильні окисники. У ряді F_2 – At_2 окислювальна здатність простих речовин знижується. Так, зміна енергії Гіббса в реакції взаємодії галогенів з воднем відповідає значенням

| | HF | HCl | HBr | HI |
|-----------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| ΔG , кДж/моль | -273 | -95 | -53 | 1,8 |
| φ° , В | 2,87 | 1,36 | 1,07 | 0,54 |

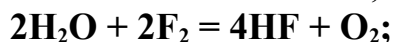
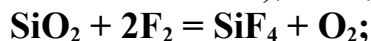
Взаємодія **фтору** відбувається з вибухом на холоді і в темряві, утворення **HBr** відбувається лише при достатньому нагріванні, а утворення **HI** – при такому нагріванні, що значна частина його термічно розкладається.

Про зменшення окислювальної активності галогенів свідчить і порівняння їх стандартних електродних потенціалів.

Навпаки, здатність до окислення (тобто відновна активність) помітно зростає в ряді F_2 – At_2 . Наприклад, йод окислюється концентрованою нітратною кислотою:

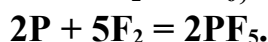
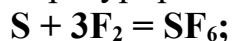


Фтор надзвичайно хімічно активний, він – дуже сильний окисник. Академік Ферсман назвав фтор всез'їдаючим. В атмосфері фтору горять такі стійкі речовини як скло (у вигляді скловати), вода, асбест:

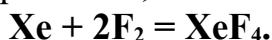


Як видно, у цих реакціях одним із продуктів є кисень, тобто фтор – сильніший окисник.

Фтор дуже активно взаємодіє з простими речовинами. Із сіркою та фосфором він взаємодіє при температурі рідкого повітря (-190°C):



Фтор окиснює, навіть, інертні гази, за винятком гелію, неону і аргону:



Виключно велика хімічна активність фтору зумовлена високою міцністю зв'язків, які він утворює з іншими елементами та малою міцністю зв'язків F–F (енергія зв'язку F–F становить 159, а Cl–Cl – 233 кДж/моль). Висока енергія зв'язків E–F зумовлена високою електронегативністю Флуору та його малим розміром.

Хлор також активний окисник. Досить активно реагує з металами, утворюючи хлориди, та з більшістю неметалів (за винятком O_2 , N_2 і інертних газів), легко окиснює складні сполуки. Відновні властивості виявляє лише при взаємодії з фтором.

Хлор, бром та йод вступають в реакції диспропорціонування, для протікання яких найсприятливішим є лужне середовище:



Якщо ж реакцію проводити при нагріванні, то протікати буде дещо інакше (для броду та йоду – навіть, без нагрівання чи незначному):



Послаблення окислювальної здатності виявляється і на зменшенні схильності броду та йоду до диспропорціонування. Так, константа гідролізу реакцій $\text{E}_2 + \text{HOH} = \text{HE} + \text{HEO}$ в ряді $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$ помітно зменшується: $3 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-9}$ і $5 \cdot 10^{-23}$. Отже, рівновага взаємодії галогенів з водою при переході від хлору до йоду більш зміщується вліво.

Зменшення окислювальної здатності галогенів в ряді $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$ та посилення відновних властивостей можна проілюструвати реакцією одночасної взаємодії галогенів з лугом:



Фтор реагує з розчином луку (2–3%) своєрідно, оскільки має найбільшу електронегативність, то оксигеновмісних кислот не утворює. Продуктом є Оксиген флуорид – безбарвний, дуже отруйний газ з запахом озону:

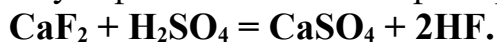


6. *Сполуки із ступенем окиснення –1. Гідроген галогеніди*

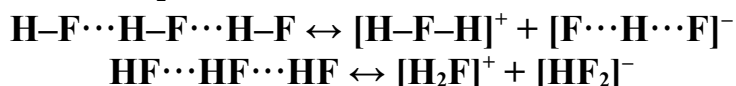
Молекула гідроген флуориду – сильно полярна і має велику здатність до асоціації за рахунок водневих зв'язків в зигзагоподібні ланцюги. Тому

гідроген флуорид за звичайних умов – безбарвна рідина ($T_{\text{пл}} = -83^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = +19,5^{\circ}\text{C}$) з різким запахом, яка дуже димить на повітрі. Навіть, у газоподібному стані гідроген флуорид складається з суміші H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6 . Молекули HF існують при температурі вище 90°C . За рахунок високої міцності зв'язку (енергія дисоціації – 565 кДж/моль) термічний розпад HF на атоми спостерігається вище 3500°C .

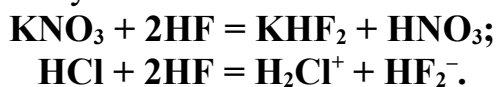
Одержують HF дією сульфатної кислоти на флюорит:



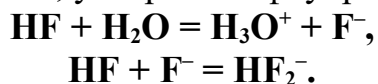
Власна іонізація рідкого HF незначна ($K = 2,07 \cdot 10^{-11}$). Вона відбувається за рахунок переходу протону (чи іону флуору) від однієї молекули до іншої. При цьому утворюються сольватовані флуороній-іон H_2F^+ і флуорогідрогенат-іон HF_2^- :



Рідкий HF – сильний іонізуючий розчинник. У ньому добре розчиняються вода, кислоти, сульфати і нітрати s-елементів I групи, трошки гірше аналогічні сполуки s-елементів II групи. При цьому розчинені речовини поведуть себе як основи. Навіть, такі кислоти, як хлоридна чи нітратна, в цих умовах виступають також основами:

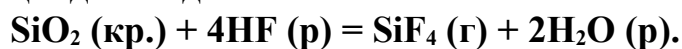


Гідроген флуорид необмежено розчиняється у воді, при цьому відбувається іонізація молекул HF з утворенням іонів H_3O^+ і F^- , які, взаємодіючи з молекулами HF, утворюють флуорогідрогенат-іони:



Розчин HF (*плавикова кислота*) є кислотою середньої сили. У розчині містяться комплексні іони H_2F_3^- , $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$. Тому при нейтралізації розчинів плавикової кислоти утворюються не флуориди, а флуорогідрогенати, такі як KHF_2 .

Характерною особливістю плавикової кислоти є її можливість взаємодіяти з силіцій діоксидом:



При надлишку HF реакція йтиме далі:



Тому її зазвичай зберігають не у скляному посуді, а в посудинах із свинцю, каучуку, поліетилену чи парафіну.

Вона використовується для травлення скла, видалення піску з металів, одержання флуоридів.

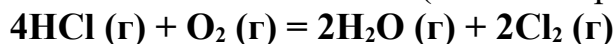
За звичайних умов гідроген галогеніди – гази. Термічна стійкість в ряді HF–HI зменшується. Це зумовлено збільшенням розмірів атомів і зменшенням міцності зв'язку.

Найбільше застосування в техніці має гідроген хлорид **HCl**. За звичайних умов – безбарвний газ ($T_{\text{пл}} = -114^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -84,9^{\circ}\text{C}$). В промисловості його одержують синтезом з простих речовин.

HCl дуже добре поглинається водою (1 об'єм H₂O при 20°C поглинає близько 450 об'ємів HCl). Водний розчин HCl – сильна кислота, соляна. Як сильна кислота знаходить широке застосування в техніці, лабораторній практиці, медицині.

При дії сильних окисників чи при електролізі хлориди виявляють відновні властивості (одержання хлору в лабораторії).

При нагріванні HCl окиснюється киснем (каталізатор – CuCl₂):



Як видно з рівняння реакції, вона супроводжується зменшенням ентропії системи. Згідно з рівнянням Гіббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ із збільшенням температури ΔG реакції стає додатнім, і процес протікатиме у зворотному напрямі. Цей приклад ілюструє відносність понять про порівняльну окисно-відновну здатність речовин. Так, при невисоких температурах сильнішим окисником є кисень, а при високих – хлор.

HBr і HI дуже добре розчиняються у воді. Їх розчини – сильні кислоти. У ряді **HF–HI** сила кислот зростає, що в основному зумовлено зменшенням міцності зв'язку E–H.

Із збільшенням між'ядерної відстані і зменшенням енергії зв'язку в ряді HF – HI стійкість молекул зменшується. У цьому ж ряді зростає відновна активність. Наприклад, для реакції



зміна енергії Гіббса відповідає значенням

| | HF | HCl | HBr | HI |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $\Delta G^\circ, \text{кДж/моль}$ | 460 | 105 | 25 | -68 |

Звідси випливає, що HF і HCl з розведеною H₂SO₄ не реагують, а HI окиснюється до простої речовини. Так само галогеноводні відносяться і до концентрованої H₂SO₄: HF і HCl з концентрованою H₂SO₄ не взаємодіють, HBr відновлює H₂SO₄ при нагріванні до SO₂, а HI – до SO₂, S, H₂S.

Тому HBr і HI дією сульфатної кислоти на їх солі одержати неможливо. На відміну від флуориду та хлориду водню його бромід та йодид зазвичай одержують гідролітичним розкладом бромідів та йодидів фосфору.

7. *Сполуки у ступені окиснення –1*

У зв'язку із закономірною зміною характеру хімічних елементів по періодах і групах періодичної системи закономірно змінюються і властивості галогенідів, наприклад:

| | NaHal | MgHal ₂ | AlHal ₃ | SiHal ₄ | PF ₅ | SF ₆ | (ClF ₅) |
|-------------------|---------|--------------------|--|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| | | | | | PCl ₅ | (SCl ₆) | |
| | | | | | PHal ₃ | | |
| Хімічна природа | основна | | амфотерна | кислотна | | | |
| Аніонний комплекс | – | – | [AlF ₆] ^{3–} [AlCl ₄] [–] | [SiF ₆] ^{2–} | [PF ₆] [–] | – | – |

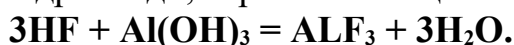
Іонні галогеніди – кристалічні речовини з високими температурами плавлення. КЧ флуору – 6 (NaF) чи 4 (CaF₂), КЧ хлору – 6. Ковалентні галогеніди – гази, рідини чи легкоплавкі тверді речовини.

Проміжне положення між іонними та ковалентними галогенідами займають галогеніди перехідних металів, йонно–ковалентні сполуки, наприклад, CoF₂, NiF₂, ZnF₂, MnF₂.

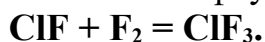
Зв'язок E–Hal в ряді F–Cl–Br–I для одного і того ж елемента послаблюється і спостерігається зменшення стійкості сполук.

На відміну від флуоридів та хлоридів, броміди та йодиди відомі в основному для елементів у нижчих ступенях окиснення. Наприклад, флуориди і хлориди відомі для усіх ступенів окиснення урану (UCl₃, UCl₄, UCl₅, UCl₆), тоді як броміди та йодиди – лише для U (III) та U (IV).

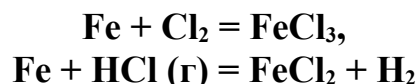
Флуориди металів у нижчих ступенях окиснення одержують дією розчину HF на оксиди, гідроксиди, карбонати тощо:



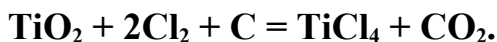
Флуориди неметалів і металів у високих ступенях окиснення одержують фторуванням простих речовин або нижчих флуоридів:



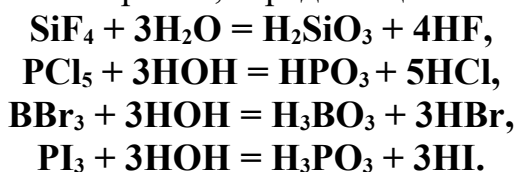
Хлориди одержують хлоруванням простих речовин хлором чи сухим хлороводнем:



або взаємодією оксидів з хлором (чи хлоридами, частіше CCl₄) в присутності вугілля:

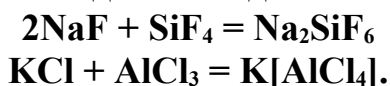


За хімічною природою іонні галогеніди є основними, а ковалентні – кислотними сполуками. Іонні галогеніди, за винятком флуоридів, які при гідролізі дають лужне середовище, не гідролізують. Ковалентні – гідролізують повністю і необоротно, середовище – кисле:

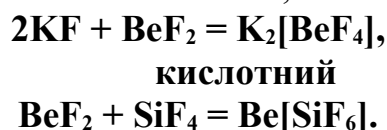


Ковалентні галогеніди ще називають **галогенангідридами** кислот.

Іонні та ковалентні галогеніди взаємодіють між собою:



Амфотерні взаємодіють як з основними, так і з кислотними, наприклад:



основний

Більшість кристалічних флуоридів нерозчинні у воді. Добре розчиняються тільки флуориди s–елементів I групи, окрім LiF, а також AgF, SnF₂, HgF₂. Флуориди, як і гідроген флуорид, отруйні.

Більшість хлоридів металів добре розчинні у воді, за винятком AgCl, CuCl, AuCl, TlCl, PbCl₂.

Більшість бромідів та йодидів добре розчиняються у воді. Як і у випадку хлоридів, нерозчинними є солі Аргентуму та Плюмбуму.

Розчинність у воді йонних галогенідів змінюється наступним чином: йодид > бромід > хлорид > флуорид. Зниження розчинності в цьому ряді пояснюється тим, що фактором, який визначає розчинність, є енергія кристалічної ґратки, яка із зменшенням йонного радіуса галогена зростає. Такий порядок спостерігається у галогенідів лужних, лужно-земельних металів та лантаноїдів. Для галогенідів, у кристалах яких у достатній мірі виявляється ковалентний зв'язок, розчинність флуориду може виявитись більшою, ніж йодиду, як, наприклад, у Ag(I) і Hg(II).

8. *Сполуки галогенів (+1)*

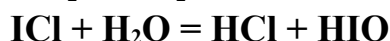
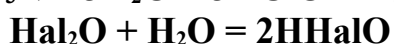
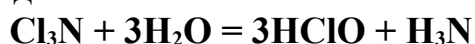
Ступінь окиснення +1 галогени виявляють у сполуках з більш електронегативними елементами. Для Хлору – це флуорид, оксид, нітрид та відповідні складні аніони; для Брому та Йоду – флуориди, хлориди, оксид брому та відповідні аніони:

| | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| ClF | Cl ₂ O | Cl ₃ N | BrF | BrCl | Br ₂ O | IF | ICl | IBr | – |
| [ClF ₂] ⁻ | [ClO] ⁻ | [ClN] ²⁻ | [BrF ₂] ⁻ | [BrCl ₂] ⁻ | [BrO] ⁻ | [IF ₂] ⁻ | [ICl ₂] ⁻ | [IBr ₂] ⁻ | [IO] ⁻ |

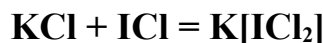
Інтергалогеніди утворюються при безпосередній взаємодії простих речовин. Сполуки Хлору та Брому – гази, Йоду – легкоплавкі тверді речовини. Усі бінарні сполуки досить нестійкі (за винятком відносно стійкіших ClF і ICl). Оксид Cl₂O (темно-жовтий газ з різким запахом) розкладається з вибухом при незначному нагріванні, при стиканні з органічними речовинами, при переливанні в рідкому стані. Одержують:



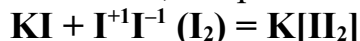
Бінарні сполуки галогенів (I) – кислотні сполуки, що підтверджується їхнім відношенням до води:



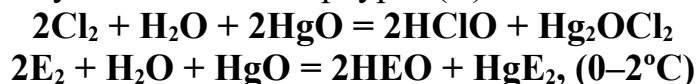
чи взаємодією з однотипними похідними лужних і лужно-земельних металів, наприклад (утворюються полігалогенати):



Йодиди лужних металів схильні в розчинах приєднувати молекули галогенів з утворення полігалогенідів, наприклад:



З похідних оксогалогенат-іонів [HalO]⁻, які називаються, відповідно, *гіпохлоритами, гіпобромітами та гіпойодитами*, відносно стійкими є солі лужних та лужно-земельних металів. Їх одержують, пропускаючи галогени в охолоджені розчини лугів. Також їх можна одержати, пропускаючи галогени у воду, що містить суспензований меркурій (II) оксид:



Відповідні кислоти – нестійкі, існують лише в розведених розчинах, слабкі електроліти (HClO – max 20–25%, HBrO – max 30%). На світлі вони розкладаються:



Зміна ΔG° цього процесу свідчить *про збільшення стійкості кислот в ряду HClO – HBrO – HIO. В цьому ж ряду зменшується сила кислот та окисні властивості.*

| | HClO | HBrO | HIO |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| ΔG° , кДж/моль | -51,4 | -5,2 | +54,5 |
| K_a | $3,2 \cdot 10^{-8}$ | $2,06 \cdot 10^{-9}$ | $2,3 \cdot 10^{-11}$ |

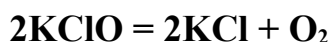
При нагріванні кислоти диспропорціонують (особливо HIO):



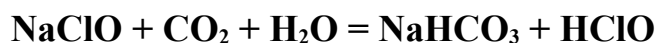
Сполуки галогенів (I) схильні до диспропорціонування при нагріванні. Найкраще це відбувається у гіпохлоритів:



Дуже легко (особливо в присутності каталізатора) розкладаються з виділенням кисню:



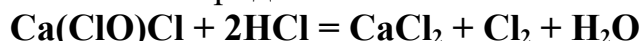
Похідні хлору (I) – сильні окисники. Гіпохлорити використовують в якості відбілюючого засобу. Вибілювання базується на окисненні бруду гіпохлоритною кислотою, яка з розчинів гіпохлоритів витісняється карбонатною:



Найбільший практичний інтерес (як вибілюючий засіб, засіб для дегазації, дешевий окисник) являє кальцій хлорид–гіпохлорит $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ – *хлорне чи білильне вапно*. Його одержують при взаємодії хлору з гашеним вапном:



Вміст хлору в білильному вапні встановлюють по кількості хлору, що виділяється при дії на нього хлоридної кислоти:



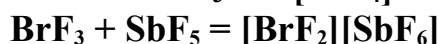
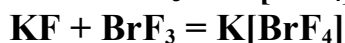
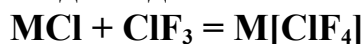
Водні розчини хлору для біління вперше запропонував використовувати Бертолле. Але вони шкідливі як для здоров'я людей, так і для деталей механізмів. Тому було запропоновано використовувати лужні розчини. Вперше це було здійснено в м. Жавеллі (Франція). Звідси і походить назва цих розчинів – *жавелева вода*.

9. *Сполуки зі ступенем окиснення +3*

Ступінь окиснення +3 галогени виявляють у тригалогенідах, відповідних їм аніонах, а також диоксогалогенат–іонах:

| | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| ClF_3 | BrF_3 | IF_3 | ICl_3 | – |
| $[\text{ClF}_4]^-$ | $[\text{BrF}_4]^-$ | $[\text{IF}_4]^-?$ | $[\text{ICl}_4]^-$ | $[\text{HalO}_2]^-$ |

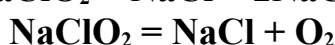
ClF_3 і BrF_3 – рідини, IF_3 і ICl_3 – легкоплавкі тверді речовини, кислотні сполуки. Сполуки бром та йоду мають деякі ознаки амфотерності. При взаємодії з основними галогенідами дають комплексні сполуки:



Для йоду (III) відомі стійкі жовті сполуки $\text{I}(\text{NO}_3)_3$, $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{I}(\text{IO}_3)_3$. Гідроліз цих сполук супроводжується диспропорціонуванням:



Похідні $[\text{HalO}_2]^-$ називаються відповідно *хлоритами, бромітами та йодитами*, останні два дуже нестійкі. При нагріванні диспропорціонують або розкладаються з виділенням кисню:



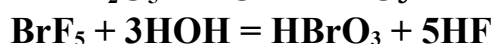
Кислота HClO_2 у вільному стані не виділена. Навіть, у водному розчині швидко розкладається. Розчин є кислотою середньої сили ($K_a = 1 \cdot 10^{-2}$).

10. Сполуки у ступені окиснення +5

Із сполук галогенів у ступені окиснення +5 відомі пентафлуориди та оксофлуориди і відповідні їм аніонні комплекси.

| | | | | | | | | |
|--------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|
| ClF_5 | ClOF_3 | ClO_2F | – | BrF_5 | BrO_2F | IF_5 | IO_2F | I_2O_5 |
| $[\text{ClF}_6]^-$ | $[\text{ClOF}_4]$ | $[\text{ClO}_2\text{F}_2]^-$ | $[\text{EO}_3]^-$ | $[\text{BrF}_6]^-$ | – | $[\text{IF}_6]^-$ | $[\text{IO}_2\text{F}_2]^-$ | $[\text{IO}_3]^-$ |

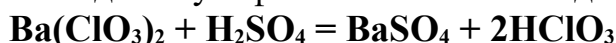
Безбарвні речовини, ClO_2F – газ, решта – рідини, IO_2F та I_2O_5 – тверді речовини. Кислотні сполуки. При гідролізі дають відповідні кислоти, при взаємодії з основними сполуками – солі:



Похідні $[\text{EO}_3]^-$ називають *хлоратами, броматами та йодатами*. HClO_3 і HBrO_3 у вільному стані не виділено. Але відомі їх концентровані розчини (до 40% для HClO_3 і до 50% – для HBrO_3). HIO_3 – тверда кристалічна речовина. У водних розчинах усі – сильні кислоти. HClO_3 за властивостями нагадує нітратну кислоту, її суміш з хлоридною – сильний окисник (типу царської горілки).

У ряді HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 кислотні властивості послаблюються, а стійкість кислот, навпаки, збільшується.

Одержують кислоти дією сульфатної кислоти на відповідні солі:



HBrO_3 і HIO_3 – дією сильних окисників на водні розчини бром чи йоду:

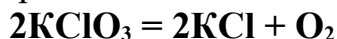


Із солей найбільше практичне значення має KClO_3 – *бертолетова сіль*. Її одержують пропусканням хлору через гарячий розчин KOH . За рахунок поганої розчинності у воді, відділяють від KCl охолодженням.

При нагріванні хлорати диспропорціонують:



В присутності каталізаторів виділяють кисень:



При нагріванні хлорати – сильні окисники. Разом з відновниками утворюють суміші, що легко вибухають. Бертолетову сіль використовують у виробництві сірників та фейерверків.

Йодати стійкіші за відповідні бромати чи хлорати. NaIO_3 – мінерал лаутарит, KIO_3 – домішки до чилійської селітри.

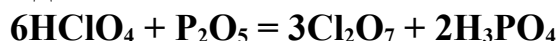
11. *Сполуки зі ступенем окиснення +7*

У ряді сполук Cl (VII) – Br (VII) – I (VII) чітко проявляється вторинна періодичність. На відміну від Cl і I ступінь окиснення +7 для Br не характерний.

Для Хлору відомі оксид, оксофлуориди, для Брому та Йоду – гептафлуорид та відповідні їм аніонні комплекси.

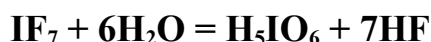
| | | | | | | | | |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|----------------|--------------------|---------------|-----------------------|----------------------|
| Cl_2O_7 | ClO_3F | ClO_2F_3 | ClOF_5 | BrF_7 | – | IF_7 | IO_3F | – |
| $[\text{ClO}_4]^-$ | $[\text{ClO}_3\text{F}_2]$ | $[\text{ClO}_2\text{F}_4]$ | – | – | $[\text{BrO}_4]^-$ | – | – | $[\text{IO}_6]^{5-}$ |

Cl_2O_7 – безбарвна рідина. Одержують зневодненням при нагріванні HClO_4 фосфор (V) оксидом:

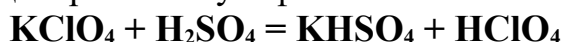


Молекула полярна. В ній два тетраедри $[\text{ClO}_4]$ з'єднані між собою атомом Оксигену. Оксид досить стійкий, але при нагріванні (вище 120°C) розкладається з вибухом.

Флуориди та оксофлуориди – кислотні сполуки. BrF_7 і IF_7 – дуже реакційноздатні.

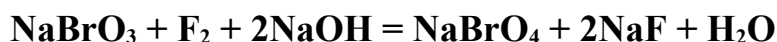


$[\text{ClO}_4]^-$ і $[\text{BrO}_4]^-$ мають тетраедричну будову, що відповідає sp^3 -гібридації центрального атома. HClO_4 – *перхлоратна* кислота – безбарвна рідина, добре розчинна у воді, здатна вибухати, одна з найсильніших кислот. Одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на KClO_4 :



Відомо багато перхлоратів, більшість з них добре розчинні у воді. Найбільше значення має KClO_4 .

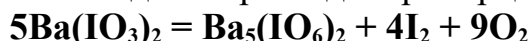
У вільному стані HBrO_4 не виділена. Одержано її водні розчини. За своєю силою наближається до HClO_4 , є сильним окисником. Пербромати утворюються при окисненні броматів у лужному середовищі, наприклад, фтором:



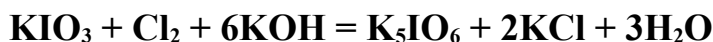
Перйодатна кислота H_5IO_6 – безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді. Кислотні властивості виражені значно слабше, ніж у попередніх.

В іоні $[\text{IO}_6]^{5-}$ досягається характерне для елементів 5-го періоду КЧ за Оксигеном = 6, тому він має форму октаедра.

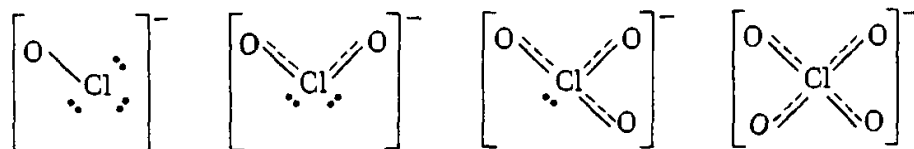
Періодати одержують з іодатів при їх диспропорціонуванні:



або окисненням хлором в лужному середовищі:

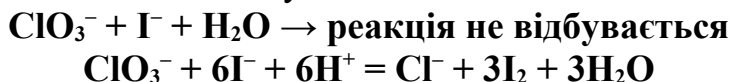


У ряді $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ із зростанням ступеня окиснення хлору *стійкість аніонів зростає*. Це пояснюється тим, що при переході від ClO^- до ClO_4^- збільшується кількість електронів, які беруть участь в утворенні зв'язків. Особливо стійкий аніон ClO_4^- , у якому всі валентні електрони атома хлору приймають участь в утворенні зв'язків:



Вважається, що в ряді $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ зростає роль π -зв'язування. Так, якщо в іоні ClO^- порядок зв'язку рівний 1, то в іоні ClO_4^- він становить 1,5. Збільшення порядку зв'язку відповідає зростанню його енергії і зменшенню між'ядерної відстані.

За рахунок підвищеної стійкості в ряді $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ *послаблюється окислювальна активність*. Так, гіпохлорити вступають в окисно-відновні реакції у будь-якому середовищі. Хлорати у розчинах окиснюють лише в сильнокислому:



Окисні властивості іону ClO_4^- у розчині не виявляються.

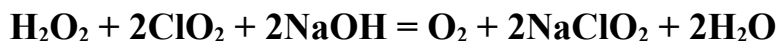
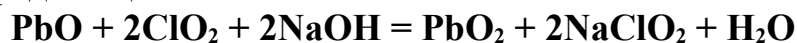
Однак при сильному нагріванні (краще – сплавлянні) хлорати виявляють властивості сильних окисників, навіть, у лужному середовищі:



Із збільшенням ступеня окиснення хлору в ряді $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ сила кислот зростає. Це пояснюється тим, що при збільшенні числа атомів Оксигену і збільшенні міцності відповідних аніонів, міцність зв'язку Н-О зменшується.

12. *Сполуки Хлору +4, +6*

Ступені окиснення +4 і +6 Хлор виявляє в оксидах ClO_2 і Cl_2O_6 . ClO_2 – зеленувато-жовтий газ з різким запахом. Сильний окисник, окиснює, навіть, у лужному середовищі:



Добре диспропорціонує у водних (особливо, лужних) розчинах:



На світлі поступово розкладається. При незначному нагріванні, ударі чи дотиканні з горючими речовинами розкладається з вибухом.

Одержують:



Оксид Cl_2O_6 – темно-червона олійста речовина. Одержують окисненням ClO_2 озоном. За звичайних умов поступово розкладається. При стиканні з органічними речовинами вибухає.

Енергійно взаємодіє з водою:



ТЕМА 4

Підгрупа Мангану

1. Загальна характеристика

До побічної підгрупи VII групи належать елементи Манган, Технецій, Реній та Борній, які є повними електронними аналогами з конфігурацією валентних електронів $(n-1)d^5ns^2$. Наявність на зовнішньому енергетичному рівні лише двох електронів визначає металічну природу цих елементів. Атоми Мангану та його аналогів утворюють хімічні зв'язки як за рахунок електронів зовнішнього шару, так і за рахунок d -електронів попереднього. Максимальна ковалентність = 9.

Для Мангану характерними є ступені окиснення +2, +4 та +7, що відповідає стійкій конфігурації d^5 , d^3 і d^0 . Існують сполуки, в яких Манган виявляє ступені окиснення 0, +3, +5 і +6. Для Технецію та Ренію найстійкішим є найвищий ступінь окиснення +7. Для Мангану найхарактернішими є КЧ = 6 і 4, для Tc і Re – 7, 8 і 9.

З ростом ступеня окиснення у Мангану та його аналогів тенденція до утворення аніонних комплексів зростає, а катіонних – падає, що свідчить про посилення кислотних ознак сполук.

Для хімії Мангану дуже характерними є окисно-відновні процеси, при цьому кисле середовище сприяє утворенню катіонних комплексів Mn (II), сильнолужне – аніонних Mn (VI), а нейтральне чи слабокисле, чи слаболужне – утворенню похідних Mn (IV), найчастіше – MnO₂.

По підгрупі значення атомних та йонних радіусів загалом зростає, але для Tc та Re вони є однаковими, що пояснюється ефектом *лантанового стиску*, тому і властивості цих елементів та їх сполук є більш подібними між собою, ніж до Мангану.

| | Mn | Tc | Re |
|--------------------------------|---------------------|-------|---------------------|
| Металічний атомний радіус, нм | 0,130 | 0,136 | 0,136 |
| Енергія іонізації, еВ | 7,44 | 7,28 | 7,88 |
| Вміст у земній корі, мол. ч. % | $3,2 \cdot 10^{-2}$ | сліди | $8,5 \cdot 10^{-9}$ |

2. Історія відкриття

Сполуками Мангану люди користувалися з давніх часів. Марган оксид (IV) застосовувався для виплавлення скла. Було відомо, що добавка цієї речовини при хімічному виробництві скла забарвлює його у фіолетовий колір.

Манган відкрив **К. В. Шеєле** у 1774 році при дослідженні піролюзиту. При дії на нього сульфатної кислоти він одержав кисень, а при дії хлоридної – хлор. Коли ж розчин, що утворився після обробки кислотами, було випарено, то з нього випали рожеві кристали. Це був перший доказ існування невідомого металу. Через рік його земляк **Ган** виділив металічний манган.

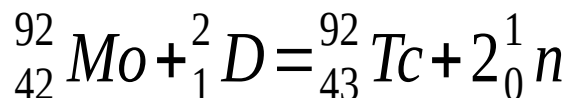
Назва елемента походить від слова *magnes* – магнітний залізняк, різновидом якого вважали і піролюзит.

Аналоги Мангану були відкриті лише у XX столітті. Їх передбачив ще Менделєєв, а у 1912 році **Генрі Мозлі** розрахував порядкові номери 43 і 75.

У 1925 році молоді німецькі хіміки **Іда Таке** (Ноддак) та **Вальтер Ноддак** (чоловік та жінка) відкрили елемент з номером 75 і назвали його в честь Рейнської області Ренієм.

Перші атоми Технецію було отримано у 1937 р. американським фізиком італійського походження **Еміліо Джіно Сегре** (лауреат Нобелівської премії з фізики за відкриття

«антипротона» у 1959 р. разом з Оуеном Чемберленом) при опроміненні Мо ядрами дейтерію:



3. Знаходження у природі

У земній корі Манган зустрічається в основному у сполуках з Оксигеном, а Реній – з Сульфуром. Найпоширенішими мінералами Мангану є піролюзит – MnO_2 , мангановий шпейс – MnCO_3 , брауніт – Mn_2O_3 , гаусманіт – Mn_3O_4 , родоніт – MnSiO_3 , мангановий блиск – MnS та вольфраміт – $\text{Fe}(\text{Mn})\text{WO}_4$, Ренію – джезказганіт – CuReS_4 .

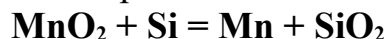
Великі поклади Манган є на Україні (Нікопольське, Великотокмацьке родовища) та у Грузії (Чіатурі) – ~ 50-75% від запасів усіх континентів.

Існування Технецію («екамангану») було передбачене Менделєєвим. Технецій – перший елемент, одержаний штучно. Із багатьох ізотопів Тс найстійкішим є ${}^{99}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 2,2 \cdot 10^5$ р.). Незначні його кількості знайдено і в земній корі. Вважають, що він утворюється при дії жорсткого космічного випромінювання на мінерали Мо, Nb і Ru, а також за рахунок спонтанного поділу ядер Урану.

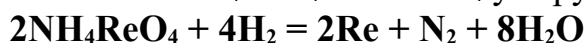
Для Mn відомий один стабільний ізотоп ${}^{55}\text{Mn}$, для Ренію – два: ${}^{185}\text{Re}$ і ${}^{187}\text{Re}$.

4. Добування, застосування

Манган одержують електролізом водного розчину його сульфату або відновленням з оксидів методом кремній– чи алюмотермії:



Реній – нагріванням солей NH_4ReO_4 чи KReO_4 у струмі водню (1000°C):



Джерелом для одержання Тс є продукти поділу урану – відходи атомної промисловості.

Основну масу мангану виплавляють у вигляді **феромангану** – сплаву 60–90% Mn і 40–10% Fe – відновленням суміші залізних і манганових руд вугіллям в електричній печі. До 90% Mn використовується у металургії для розкислення (*розкислювання металів — процес видалення з розплавлених металів (головним чином сталі і інших сплавів на основі заліза) розчиненого в них кисню, який є шкідливою домішкою, яка погіршує механічні властивості металу. Для розкислювання застосовують елементи (або їхні сплави, наприклад феросплави), що характеризуються більшою спорідненістю до кисню, ніж основний метал*) та легування сталей. Він надає сплавам Феруму корозійну стійкість, в'язкість та твердість.

Реній, як метал, володіє цінними властивостями: проводить електричний струм у 5 разів гірше, ніж W, стійкий до дії різних реагентів при високій температурі. Тому його використовують у виробництві радарів, телевізійних осцилоекранів; разом з W, Ti, Mo, Ta і Nb – у ракетній техніці; разом з Pt – для виробництва термопар; сплави з багатьма металами – для виготовлення хімічної апаратури; як каталізатор.

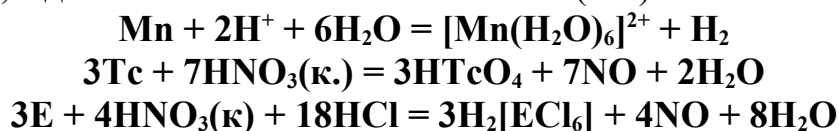
Технецій – корозійно стійкий і стійкий до дії нейтронів, тому може застосовуватись як конструкційний матеріал для атомних реакторів.

5. Прості речовини. фізичні та хімічні властивості

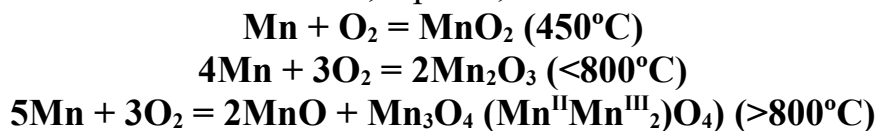
Як прості речовини – це метали сріблясто-білого кольору, тугоплавкі. Зростання температур плавлення, кипіння, атомізації пояснюється посиленням частки ковалентного зв'язку, утвореного за рахунок електронів (n-1) d-орбіталі.

| | Mn | Tc | Re |
|----------------------------|------|-------|-------|
| Густина, г/см ³ | 7,44 | 11,49 | 21,04 |
| Тпл, °C | 1245 | 2200 | 3190 |
| Ткип, °C | 2080 | 4600 | 5600 |

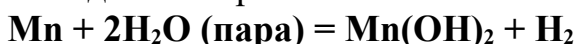
Хімічна активність простих речовин в ряді Mn–Tc–Re знижується. В електрохімічному ряді напруг металів Mn знаходиться до Гідрогену, а Tc і Re – після нього. Манган досить активно реагує з розбавленими HCl і H₂SO₄, а Tc і Re – з HNO₃. При цьому утворюються катіонний аквакомплекс Mn (II) – [Mn(H₂O)₆]²⁺, а для Tc і Re аніонний комплекс E (VII):



Хоча Манган і є досить активним, однак на повітрі добре зберігається. Це пов'язано з утворенням тонкої оксидної плівки, яка захищає його. Ще стійкіша плівка утворюється при дії на нього холодної нітратної кислоти. Однак при достатньому нагріванні, а тим більше у порошкоподібному стані, він легко окиснюється галогенами, сіркою, киснем:



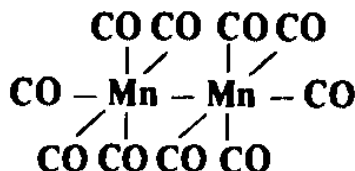
При 150°C реагує з водяною парою:



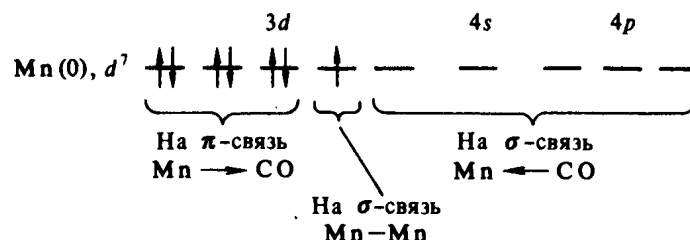
Tc і Re вступають у взаємодію з неметалами при сильному нагріванні. В атмосфері кисню згоряють, утворюючи E₂O₇.

6. Сполуки Mn (0), Tc (0), Re (0)

Нульовий ступінь окиснення у d-елементів виявляється у сполуках з σ-донорними і π-акцепторними лігандами, наприклад CO. Для Мангану та його аналогів відомі карбоніли складу E₂(CO)₁₀ (кластери):



Атомам Мангану можна приписати електронну конфігурацію d⁷:

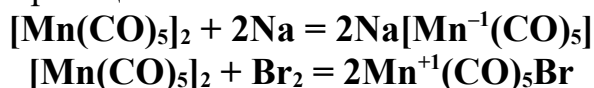


Утворення Манган карбонілу можна пояснити наступним чином. Атом Mn (0) за рахунок п'яти вільних $3d$ -, $4s$ - і $4p$ -орбіталей приєднує п'ять молекул CO за донорно-акцепторним механізмом. При цьому утворюється радикал $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Стійкість зв'язку $\text{Mn} \rightarrow \text{CO}$ зростає за рахунок π -давної взаємодії, у якій беруть участь $3d$ -електронні пари атома Мангану та π -розпушуючі орбіталі молекул CO. За рахунок неспарених електронів атомів мангану виникає σ -зв'язок $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}$.

За звичайних умов $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ – жовта, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ і $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ – безбарвні тверді легкоплавкі речовини. Ці сполуки діамагнітні.

Карбоніли металів вступають в реакції заміщення та окиснення-відновлення. Групи CO можуть замінюватись на інші ліганди (PF_3 , PCl_3 , NO).

Окисно-відновні реакції:



Карбоніли утворюють такі d -елементи, як V-ої групи, VI-ої групи, VII-ої групи, VIII – родини Fe, Co і Ni.

7. Сполуки (+2)

Для Мангану характерне КЧ = 6 – октаедричне розташування зв'язків. Бінарні сполуки Mn (II) – кристалічні речовини з координаційною чи шаруватою структурою. Наприклад, MnO має структуру NaCl, MnF_2 – рутилу TiO_2 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – шарувату структуру.

Більшість солей Mn (II) добре розчинні у воді. Малорозчинні – MnS , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnCO_3 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. При розчиненні у воді солі Mn (II) дисоціюють, утворюючи аквакомплекси $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які надають розчинам рожеве забарвлення. Таке ж забарвлення мають і кристалогідрати, наприклад, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

За хімічними властивостями бінарні сполуки Mn (II) – амфотерні з переважанням основних ознак.

Оксид і гідроксид Mn (II) легко реагують з кислотами:



З лугами реагують лише при достатньому тривалому нагріванні:

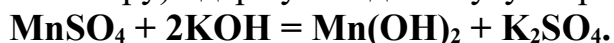


З гідроксоманганатів (II) виділені у вільному стані $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ (червоного кольору). Усі вони у водних розчинах руйнуються. Тому ні металічний манган, ні його оксид і гідроксид за звичайних умов з лугами не взаємодіють.

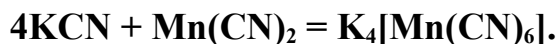
Оксид MnO (сіро-зеленого кольору) – тугоплавкий, перемінного складу ($\text{MnO}-\text{MnO}_{1,5}$), володіє напівпровідниковими властивостями.

Його одержують, нагріваючи MnO_2 в атмосфері водню або термічним розкладом MnCO_3 , MnC_2O_4 чи $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

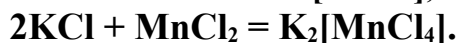
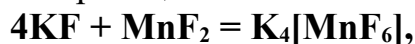
Mn(OH)₂ (білого кольору) одержують дією лугу на розчин солі Mn (II):



Кислотні ознаки сполуки Mn (II) виявляють при взаємодії з однотипними похідними лужних металів. Так, нерозчинний у воді Mn(CN)₂ (білого кольору) за рахунок комплексоутворення розчиняється в присутності KCN:



Аналогічно відбуваються реакції:



Більшість манганатів (II) (окрім комплексних ціанідів) в розбавлених розчинах розкладаються.

З комплексних сполук відомі аміакати, наприклад, [Mn(NH₃)₆]Cl₂ тощо. Легко руйнуються водою. Можуть існувати чи в твердому стані чи при надлишку амоніаку і солей амонію.



При дії окисників похідні Mn (II) виявляють відновні властивості. Так, у лужному середовищі Mn(OH)₂ легко окиснюється киснем повітря, тому осад Mn(OH)₂, який одержують обмінними реакціями, швидко темніє з утворенням MnO₂·nH₂O.

У сильнолужному середовищі окиснення відбувається до похідних Mn (VI):



Сильні окисники, такі як PbO₂, окиснюють в кислому середовищі до похідних Mn (VII):



Цією реакцією користуються в аналітичній практиці як якісна реакція на сполуки Мангану.

8. Сполуки (+4)

Відомий оксид MnO₂, тетрафлуорид MnF₄, комплекси [MnF₆]²⁻, [MnCl₆]²⁻ MnF₄ – реакційноздатний, MnCl₄ – легко розкладається.

MnO₂ – чорно–бура тверда речовина змінного складу. Найстійкіша сполука Мангану (піролюзит), кристалічна структура рутилу. За звичайних умов нерозчинний у воді, без нагрівання стійкий до дії кислот.

За хімічною природою – амфотерний. Його основним ознакам відповідає сіль Mn(SO₄)₂, яку одержують окисненням MnSO₄. При сплавленні з лугами чи основними оксидами MnO₂ відіграє роль кислотного оксиду:



При цьому утворюються оксоманганати (IV) різноманітного складу. Найпростіші – M⁺²MnO₃ і M⁺¹₄MnO₄. Мінерал – гаусманіт – Mn₃O₄ можна розглядати як манган (II) манганат (IV): Mn^{II}₂MnO₄.

Сполуки Mn (IV) – сильні окисники:



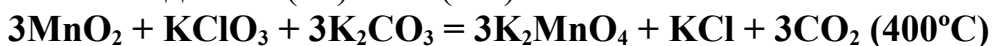
При нагріванні з кислотами виявляє окисні властивості, наприклад, окиснює концентровану хлоридну кислоту:



При взаємодії з концентрованими H_2SO_4 чи HNO_3 розкладається з виділенням кисню:



При взаємодії сполук Mn (IV) з найсильнішими окисниками утворюються похідні Mn (VI) і Mn (VII):



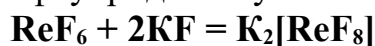
Для Tc (IV) і Re (IV) відомі оксиди EO_2 , галогеніди EHal_4 , M_2EO_3 , M_2EHal_6 .

9. Сполуки (+6)

Сполуки нечисленні. Більш стійкі сполуки Технецію та Ренію. Для них відомі флуориди, хлориди, ряд оксогалогенідів і оксиди. Сполуки виявляють кислотні властивості. Їм відповідають аніонні комплекси:

| | | | |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| ReF_6 | ReOF_4 | ReO_3 | |
| $[\text{ReF}_8]^{2-}$ | $[\text{ReOF}_5]^-$ | $[\text{ReO}_4]^{2-}$ | $[\text{MnO}_4]^{2-}$ |

Рідкий ReF_6 взаємодіє з флуоридами лужних металів:



Похідні аніонів $[\text{EO}_4]^{2-}$ – темно-зеленого кольору – у водних розчинах існують лише при великому надлишку лугу. Інакше вони диспропорціонують:

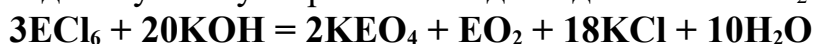


Легко це відбувається у кислому середовищі, тому кислоти складу H_2EO_4 не утворюються.

Диспропорціонуванням супроводжується і гідроліз галогенідів та оксогалогенідів:



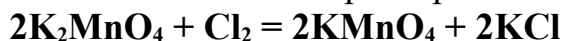
При взаємодії з лугами утворюються відповідні солі та EO_2 :



Сполуки Mn (VI) – сильні окисники, особливо в кислому середовищі:



Однак при дії сильніших окисників перетворюються в манганати (VII):



Похідні Tc (VI) і Re (VI), навпаки, легко окиснюються, навіть, киснем повітря:



10. Сполуки (+7)

Стійкість сполук в ряду Mn (VII) – Tc (VII) – Re (VII) зростає. Так, для Мангану відомі лише оксид Mn_2O_7 і MnO_3F , то для Ренію – цілий ряд сполук ReF_7 – ReOF_5 – ReO_2F_3 – ReO_3F – Re_2O_7 .

Про підвищення стійкості сполук свідчать значення ΔG їх утворення:

| | | | | | | |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Mn_2O_7 | Tc_2O_7 | Re_2O_7 | MnO_4^- | TcO_4^- | ReO_4^- |
| ΔG , кДж/моль | -544 | -938 | -1198 | -449 | -630 | -699 |

Оксид Mn_2O_7 – нестійка темно-зелена оліїста рідина. Її одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на солі Mn (VII):

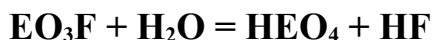


Він розкладається з вибухом:



Оксиди Tc і Re – стійкі кристалічні речовини жовтого кольору. Одержують взаємодією простих речовин. Tc₂O₇ розкладається при нагріванні до 260°C, а Re₂O₇ кипить без розкладу (при 359°C).

Сполуки E (VII) – типowo кислотні. Взаємодіють з водою з утворенням кислот:



Перманганатна кислота HMnO₄ – нестійка сполука, розкладається вище 3°C. Тетраоксотехнат HTcO₄ – червона кристалічна речовина, тетраоксоренат HReO₄ у вільному стані не виділений. У водних розчинах є сильними кислотами, які називаються перманганатною, пертехнатною і перренатною. В ряді HMnO₄ – HTcO₄ – HReO₄ сила кислот дещо зменшується.

Більшість похідних кислот добре розчинні у воді. Порівняно гірше розчинні солі K⁺, Rb⁺, і Cs⁺. Іон MnO₄⁻ – фіолетового кольору, іони TcO₄⁻ і ReO₄⁻ – безбарвні.

Сполуки Mn (VII) – сильні окисники. Наприклад, при стиканні з Mn₂O₇ ефір та спирт спалахують. тетраоксоманганати (VII) як сильні окисники широко використовуються в лабораторній практиці. В залежності від середовища:

– кисле:



– нейтральне і слаболужне:



– сильнолужне:



При нагріванні оксоманганати (VII) розкладаються:



Цією реакцією користуються в лабораторії для одержання кисню.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2.

Елементи VI групи Періодичної системи

ТЕМА 5

Загальна характеристика елементів VI-ої групи.

Оксиген та його сполуки

1. Загальна характеристика елементів

До p-елементів VI групи належать типові елементи – Оксиген, Сульфур, та елементи підгрупи Селену – Селен, Телур і Полоній. Електронна конфігурація зовнішнього шару – ns^2np^4 . Атоми Оксигену відрізняються від атомів інших елементів відсутністю d-підрівня на останньому енергетичному рівні, тому він, як правило, може виявляти ковалентність, що дорівнює двом, за винятком таких сполук, як O₃, CO тощо. На відміну від Оксигену Сульфур, Селен, Телур і Полоній можуть проявляти ковалентність, не тільки 2, але й 4 і 6.

Оскільки атом Оксигену містить лише два неспарені електрони, він може лише двояко сполучатись у молекули: O–O і O–O–O, утворюючи при цьому дві алотропні видозміни. Сульфур, Селен і Телур утворюють по декілька простих речовин, тому що їх атоми при збудженні можуть містити по шість неспарених електронів і число варіантів зв'язку між однаковими атомами в них значно більше, ніж у Оксигену.

У ряді O–S–Se–Te–Po збільшуються розміри атомів та іонів, зменшуються енергії іонізації, електронегативності елементів, що свідчить про послаблення неметалічних властивостей елементів: Оксиген – неметал, Полоній – метал.

| | O | S | Se | Te | Po |
|------------------------------------|-------|-------|----------------------|----------------------|---------------------|
| Ковалентний радіус, нм | 0,066 | 0,104 | 0,114 | 0,132 | – |
| Йонний радіус E ²⁻ , нм | 0,136 | 0,182 | 0,193 | 0,211 | – |
| Енергія іонізації, еВ | 13,62 | 10,36 | 9,75 | 9,01 | 8,43 |
| Електронегативність | 3,5 | 2,6 | 2,5 | 2,1 | – |
| Кларк, мол.ч.% | 58,0 | 0,03 | 1,5·10 ⁻⁵ | 1,3·10 ⁻⁷ | 2·10 ⁻¹⁵ |

2. Поширеність у природі, добування кисню

Як і Флуор, Оксиген утворює сполуки майже з усіма елементами (крім Гелію, Неону і Аргону). Оскільки за електронегативністю він поступається лише Флуору, тому ступінь окиснення у більшості сполук –2. Окрім того, може виявляти ступені окиснення –1, –1/2, +1, +2 і +4.

Оксиген – найпоширеніший хімічний елемент на Землі. Завдяки високому вмісту та великій окислювальній здатності Оксиген визначає форми існування на Землі хімічних елементів.

Складається з трьох стабільних ізотопів: ¹⁶O (99,759 мол.%), ¹⁷O (0,037%) і ¹⁸O (0,204%).

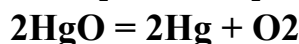
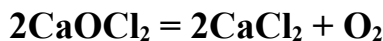
У вільному стані – у повітрі (20,9 об.% або 23,2 мас.%). Крім O₂ у верхніх шарах атмосфери є O₃, максимальна концентрація якого зафіксована на висоті 25 км від поверхні Землі. Цей озоновий шар має дуже важливе значення, оскільки затримує жорстке (короткохвильове) сонячне проміння, тривала дія якого смертельно небезпечна для всіх живих організмів.

Особлива біологічна роль кисню пов'язана з його здатністю підтримувати дихання усіх живих організмів і розкладати продукти їх життєдіяльності під час процесів тління та гниття.

Вперше одержав кисень у 1772 році К. В. Шеєле (шведський хімік–флогістик) розкладом багатих на кисень солей, оксидів, дією сульфатної кислоти на піролюзит. Однак опублікувати свої винаходи він не поспішав. Майже одночасно з Шеєле англієць Джон Прістлі також винайшов кисень. Назва – Оксиген – той, що утворює кислоти (з грецької).

Одержують кисень ректифікацією рідкого повітря, а також при електролізі води. У лабораторії – термічним розкладом багатих на Оксиген

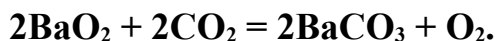
сполук: солей, оксидів, пероксидів тощо (KClO_3 , KMnO_4 , CaOCl_2 , HgO , BaO_2):



Кисень високої чистоти добувають:



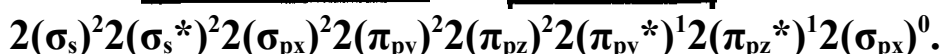
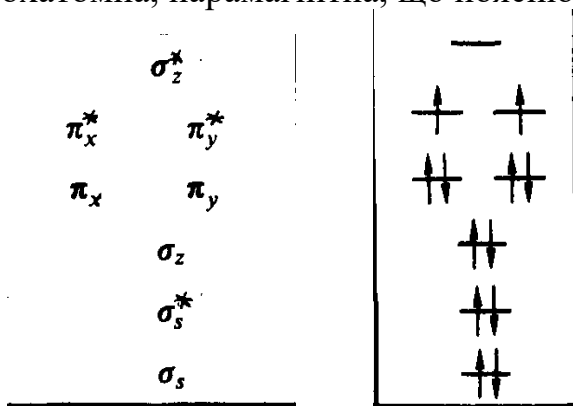
На підводних човнах:



Застосовують для досягнення високих температур (до 3200°C), спалюючи суміш різних газів (ацетилен, водень) з киснем; для інтенсифікації хімічних процесів (у доменному процесі, при виробництві сульфатної та нітратної кислот); рідкий кисень використовують як високоефективний окислювач палива у ракетних двигунах; у медицині – кисневі подушки, палати.

3. Будова молекул, властивості

Найстійкішою формою існування Оксигену у вигляді простої речовини є кисень. Молекула двоатомна, парамагнітна, що пояснюється за МО ЛКАО:



На 8 зв'язуючих електронів припадає 4 розпушуючі, звідси порядок зв'язку = 2. Враховуючи парамагнетизм молекули та кратність зв'язку її зображають так:



Трьома крапками позначено зв'язки, зумовлені двома π^{3b} – і одним π^* –електроном, що відповідає порядку зв'язку 0,5. У другій формулі непарні крапки означають π^* –електрони.

Внаслідок кратності зв'язку міжатомна віддаль в молекулі O_2 становить 0,1207 нм, що є меншою за довжину одинарного зв'язку (0,148 нм). З цієї ж причини молекула O_2 досить стійка, її енергія дисоціації становить 494 кДж/моль, коли енергія дисоціації одинарного зв'язку $\text{O}-\text{O}$ – 210 кДж/моль. Дисоціація на атоми відбувається при 2000°C .

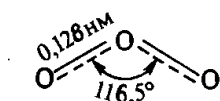
Кисень – безбарвний газ, без запаху, трохи важчий за повітря. Розчинність у воді невелика: в 100 об'ємах води при 0°C розчиняється 4,9 об'ємів кисню, а при 20°C – 3 об'єми.

Зріджений кисень, що являє собою блакитну рідину, кипить при -183°C , при охолодженні нижче -200°C замерзає. Рідкий та твердий O_2 притягується магнітом.

Кисень володіє високою хімічною активністю. З більшістю речовин взаємодіє безпосередньо, утворюючи оксиди (крім He, Ne, Ar, Cl_2 , Br_2 , I₂, Au, Pt). Лише по відношенню до F_2 виявляє відновні властивості.

Алотропна видозміна Оксигену – **озон O_3** . Його можна розглядати як сполуку Оксигену +4: O^{+4}O_2 .

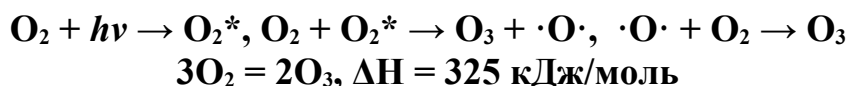
Молекула O_3 діамагнітна, має кутову будову і дещо полярна. Довжина зв'язку $\text{O}-\text{O}$ (0,128 нм) є проміжною між одинарним (0,148) і подвійним (0,1207). Тому вважається, що порядок зв'язку в молекулі O_3 становить 1,5 і будову молекули можна зобразити формулою:



Озон – газ синього кольору з різким запахом (нагадує запах хлору), дуже токсичний. Рідкий озон – темно-синя рідина, твердий – темно-фіолетові кристали ($T_{\text{пл}} = -192,7^{\circ}\text{C}$).

Озон утворюється в процесах, що супроводжуються виділенням атомарного кисню (радіоліз води – розклад хімічних сполук під дією іонізуючого випромінювання з утворенням вільних радикалів, розклад пероксидів), а також при дії на молекулярний кисень потоку електронів, протонів, короткохвильового випромінювання, тобто за рахунок радіохімічних і фотохімічних реакцій.

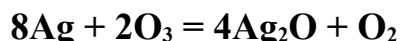
Ланцюгову реакцію утворення озону з кисню можна представити схемою:



В техніці озон одержують в озонаторах дією тихого електричного розряду на кисень.

Озон – ендотермічна сполука ($\Delta H^{\circ} = 142,3 \text{ кДж/моль}$), але при відсутності каталізатора чи ультрафіолетового опромінення газоподібний озон розкладається досить повільно навіть при 250°C . Рідкий озон і його концентровані суміші (70% O_3) вибухонебезпечні.

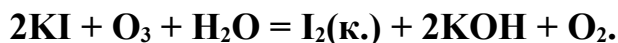
Окислювальна здатність озону вища, ніж у O_2 . Наприклад, уже за звичайних умов він окиснює багато малоактивних простих речовин (Ag, Hg):



При дії озону на лужні метали утворює **озоніди**: $\text{K} + \text{O}_3 = \text{KO}_3$.

Озоніди – це сполуки, що складаються з позитивно зарядженого катіону металу та негативно заряджених іонів O_3^- . Наявність в іоні O_3^- неспареного електрона зумовлює їх парамагнетизм і забарвлення. Як правило, вони забарвлені в червоний колір.

Для якісного визначення озону використовують реакцію його взаємодії з розчином KI:



4. Сполуки (-2)

Як вже говорилось раніше, утворення двох- і багатозарядних одноатомних аніонів E^{n-} енергетично не вигідно. Тому не існує сполук, що містять іон O^{2-} . Навіть, у кристалічних оксидах найактивніших металів типу Na_2O і CaO ефективний заряд атома Оксигену становить -1 .

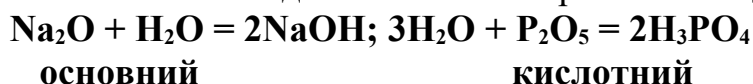
Склад кристалічних оксидів (особливо d -елементів) змінний. Так, для MnO він змінюється в межах MnO до $MnO_{1,5}$. Існує ряд оксидів, склад яких не підлягає правилам ступенів окиснення – субоксиди: Cr_3O , Ti_6O , Ti_3O – металічні сполуки.

Найважливішим з оксидів є вода (розглядалось раніше).

Відповідно до природи елемента характер оксидів у періодах і групах періодичної системи закономірно змінюється. По періодах зменшується ефективний заряд атома Оксигену і здійснюється поступовий перехід від основних через амфотерні до кислотних, наприклад:

| | | | | | | | |
|------------------|---------|-------|------------|----------|----------|--------|-----------|
| | Na_2O | MgO | Al_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | SO_3 | Cl_2O_7 |
| Ефективний заряд | -0,81 | -0,42 | -0,31 | -0,23 | -0,13 | -0,06 | -0,01 |
| Властивості | основні | | амфотерний | кислотні | | | |
| | сильно | слабо | | слабо | середньо | сильно | |
| ΔG , кДж | -148 | -27 | +7 | - | -59 | -70 | -329 |

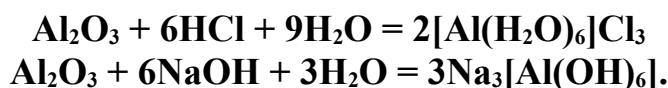
Різниця у властивостях оксидів виявляється при їх взаємодії з водою:



А також при їх взаємодії один з одним:



Амфотерні оксиди з водою не реагують, але можуть реагувати і з кислотами, і з лугами:

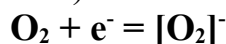


Оцінити основно-кислотну активності оксидів можна, порівнявши значення ΔG їх взаємодії з водою (таблиця). Зменшення від'ємного значення цієї величини в ряді від Na_2O до Al_2O_3 свідчить про послаблення основних властивостей. І, навпаки, збільшення від'ємного значення від P_2O_5 до Cl_2O_7 свідчить про посилення кислотних властивостей відповідних оксидів.

5. *Сполуки пероксидного типу*

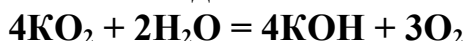
При хімічних перетвореннях молекула O_2 може приєднувати або втрачати електрони з утворенням молекулярних іонів O_2^{2-} , O_2^- і O_2^+ .

Приєднання одного електрона до молекули O_2 викликає утворення *супероксид-іона* (надпероксид-іона) O_2^- :

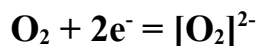


Похідні цього радикалу називаються *супероксидами*. Вони відомі для найактивніших лужних металів (K, Cs, Rb). Утворюються при безпосередній взаємодії простих речовин: $K + O_2 = KO_2$.

Наявність неспареного електрона зумовлює парамагнетизм супероксидів і наявність у них забарвлення. Супероксиди – сильні окисники. Бурхливо реагують з водою чи кислотами з виділенням кисню.

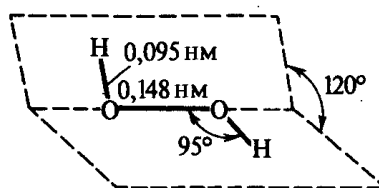


Приєднавши два електрони, молекула O_2 перетворюється в *пероксид-іон* O_2^{2-} , у якому атоми зв'язані одним двоелектронним зв'язком, тому він діамагнітний:



Похідні називаються *пероксидами*. Утворюються при окисненні ряду металів: $\text{Ba} + \text{O}_2 = \text{BaO}_2$.

Найбільше практичне значення має гідроген пероксид H_2O_2 . Будова молекули кутова:



Енергія зв'язку $\text{O}-\text{O}$ значно менша (210 кДж/моль) за енергію зв'язку $\text{O}-\text{H}$ (468 кДж/моль).

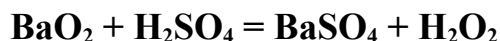
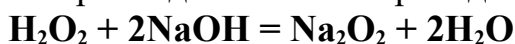
За рахунок несиметричного розміщення зв'язків $\text{O}-\text{H}$ молекула H_2O_2 сильно полярна. Між молекулами виникає міцний водневий зв'язок, що призводить до їх асоціації.

Тому за звичайних умов H_2O_2 – сиропоподібна рідина ($\rho = 1,44$ г/мл) з доволі високою температурою кипіння ($T_{\text{кип}} = 150,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 0,41^\circ\text{C}$). Має блідо-голубе забарвлення. З водою змішується у будь-яких пропорціях. Зазвичай використовують 3– і 30% розчини (*пергідроль*).

У водних розчинах H_2O_2 – слабка кислота:

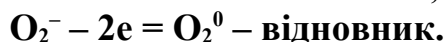
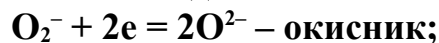


У хімічних реакціях пероксид-іон може переходити у інші сполуки:

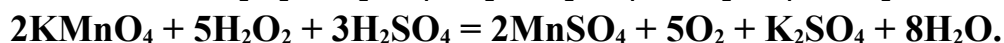
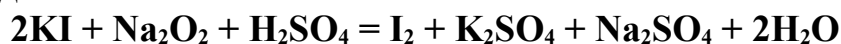


Другою реакцією користуються для одержання H_2O_2 .

Пероксид-іон виявляє окисно-відновні властивості:



У першому випадку пероксиди виявляють окислювальні властивості, у другому – відновні:



Окисні властивості пероксидів проявляються сильніше, ніж відновні. Так, при дії концентрованих розчинів H_2O_2 на папір, дерев'яну стружку чи інші горючі речовини відбувається їх самозаймання.

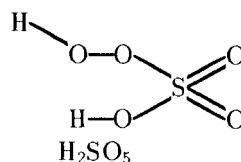
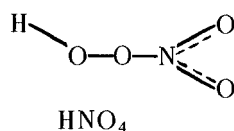
Для H_2O_2 характерний розпад по типу диспропорціонування:



Він пришвидшується у присутності домішок, при освітленні, нагріванні і може відбуватись з вибухом. Досить стійкі тільки чистий H_2O_2 і його 60–65% розчини. Тому його зберігають у темному посуді і на холоді; для стабілізації додають інгібітори.

Молекули H_2O_2 , як і H_2O , можуть бути нейтральними лігандами і утворювати аналогічні кристалогідратам **пероксогідрати**: $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ тощо.

Кислоти, в яких є угруповання O_2^{2-} , називаються **пероксокислотами**: HNO_4 , H_2SO_5 тощо.



6. **Сполуки (+2), (+1)**

Позитивний ступінь окиснення Оксиген виявляє у сполуках з Флуором, а також іоні O_2^+ .

Найпростіший представник – OF_2 – одержують при пропусканні F_2 у 2% розчин луку:



Це отруйний газ блідо-жовтого забарвлення, термічно стійкий (до 200–250°C), сильний окисник, фторуючий агент.

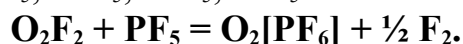
Диоксифлуорид – O_2F_2 – одержують при безпосередній взаємодії простих речовин в електричному розряді чи під дією іонізуючого випромінювання при температурі рідкого повітря (–190°C). Це червона летка рідина. Згідно спектроскопічним даним молекула по структурі аналогічна H_2O_2 . Досить нестійкий.

Одержано також поліоксофлуориди складу O_4F_2 , O_5F_2 , O_6F_2 , які існують лише при низьких температурах. Вважають, що вони мають ланцюгову будову (ланцюги $\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}$).

Енергія іонізації молекули O_2 досить висока – 12,08 еВ. Але при взаємодії з сильними окисниками, наприклад, PtF_6 , утворюється солеподібна сполука $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]$, у якій роль катіону відіграє молекулярний іон O_2^+ – **диоксигеніл**.

Диоксигеніл гексафлуороплатинат (+5) – $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]$ – парамагнітна речовина червоного кольору, плавиться з розкладанням при 219°C. Синтез цієї сполуки канадським вченим Бартлетом у 1962 році став поштовхом для синтезу сполук Хе.

Похідні O_2^+ одержано також при взаємодії O_2F_2 і O_4F_2 з кислотними флуоридами типу BF_3 , PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BrF_5 :



Синтез диоксигенільних солей можна здійснювати тривалим нагріванням (при 150–500°C) суміші кисню, фтору та порошку відповідного металу:



де **M** – **As, Sb, Bi, Nb, Pt, Au, Ru, Rh**.

ТЕМА 6

Сульфур та його сполуки

Сульфур – типовий неметалічний елемент. За електронегативністю поступається лише галогенам, Оксигену та Нітрогену. Виявляє у сполуках парні ступені окиснення: -2 , $+2$, $+4$ і $+6$. Найстійкішими є -2 і $+6$.

1. Історія відкриття

Сірка (англ. Sulfur, фр. Soufre, нім. Schwefel) в самородному стані, а також у вигляді сірчистих сполук відома з найдавніших часів. З запахом палаючої сірки, задушливим дією сірчистого газу і огидним запахом сірководню людина познайомилась, ймовірно, ще в доісторичні часи. Саме через ці властивості сірка використовувалася жерцями у складі священного кадила при релігійних обрядах. Сірка вважалася твором надлюдських істот зі світу духів чи підземних богів. Дуже давно сірка стала застосовуватися в складі різних горючих сумішей для військових цілей. Вже у Гомера описані «сірчисті випари», смертельна дія виділень палаючої сірки. Сірка, ймовірно, входила до складу «грецького вогню», який наводив жах на супротивників. Близько VIII ст. китайці стали використовувати її в піротехнічних сумішах, зокрема, в суміші типу пороху.

Горючість сірки, легкість, з якою вона з'єднується з металами з утворенням сульфідів (наприклад, на поверхні шматків металу), пояснюють те, що її вважали «принципом горючості» і обов'язковою складовою частиною металевих руд. Пресвітер Теофіл (XII ст.) описує спосіб окисного випалу сульфідної мідної руди, відомий, ймовірно, ще в стародавньому Єгипті. У період арабської алхімії виникла ртутно-сірчана теорія складу металів, згідно з якою сірку вважали обов'язковою складовою частиною (батьком) всіх металів. Надалі вона стала одним з трьох принципів алхіміків, а пізніше «принцип горючості» став основою теорії флогістону. Елементарну природу сірки встановив Лавуазьє в своїх дослідах зі спалювання. З введенням пороху в Європі почалося розвиток видобутку природної сірки, а також розробка способу отримання її з піриту, який був поширений у стародавній Русі. Вперше в літературі він описаний у Агріколи. Таким чином, точно походження сірки не встановлено, але, як сказано вище, цей елемент використовувався до Різдва Христового, а значить знайомий людству з давніх часів.

2. Поширеність у природі, добування

Сульфур досить поширений елемент на Землі (0,03 мол.ч.%). В природі існує у вигляді 4 ізотопів: ^{32}S (95,084%), ^{33}S , ^{34}S і ^{36}S . В природі зустрічається у вигляді сульфідних мінералів: FeS_2 – пірит або залізний колчедан, CuFeS_2 – халькопірит, ZnS – цинкова обманка, HgS – кіновар, PbS – свинцевий блиск або галеніт чи сульфатних: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сіль чи мірабіліт, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс, BaSO_4 – барит, а також і в самородному стані. Поклади її є на Україні, Туркменії, Узбекистані, Росії, Італії, Мексиці, США, Японії.

Одержують в основному виплавлянням з породи, а також із газів, що містять H_2S і SO_2 (природний, коксовий газ, газ, що утворюються при випалюванні сульфідних руд).

Важливим джерелом добування сірки є залізний колчедан. Під час нагрівання піриту без доступу повітря відбувається реакція розкладу:

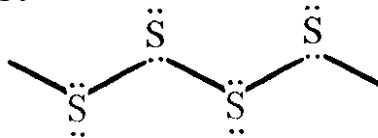


Очищують сірку перегонкою. У вигляді порошку сірку можна одержати швидким охолодженням її пари. Порошкоподібну сірку називають **сірчанім цвітом**. Сірку високої чистоти добувають перекристалізацією із сірковуглецю.

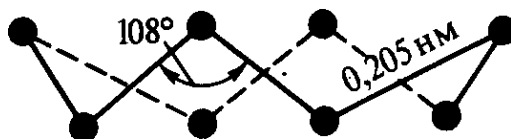
3. Прості речовини, властивості

Сульфур суттєво відрізняється від Оксигену здатністю утворювати стійкі гомоланцюги. Це пояснюється тим, що два зв'язки в гомоланцюгу S–S–S є міцнішими (2·260 кДж/моль), ніж зв'язки у молекулі S₂ (420 кДж/моль).

Гомоланцюги Сульфуру мають зигзагоподібну форму:



Найстійкіші циклічні молекули S₈, які мають форму корони:



Крім того, можливі молекули з замкненими (S₆, S₄) і відкритими ланцюгами S_∞.

За звичайних умов стійкі ромбічна α-S (ρ = 2,07) і частково моноклінна β-S (ρ = 1,96) модифікації Сульфуру. Їх кристали відрізняються взаємною орієнтацією кільцевих молекул S₈. Малостійка **пластична** сірка складається з нерегулярно розміщених зигзагоподібних ланцюгів S_∞.

На рис. 5 зображена діаграма стану сірки. Лінії EA, AC і CN - температурна залежність тиску насиченої пари над твердою S_{ромб.}, S_{мон.} і S_{р.} відповідно. Лінія AB - температурна залежність від зовнішнього тиску фазового переходу S_{ромб.} → S_{мон.} Лінії CB і OB - залежність від зовнішнього тиску температури плавлення S_{мон.} і S_{ромб.} відповідно.

Область існування S_{ромб.} обмежена лініями EA, AB, BD. Область існування S_{мон.} обмежена лініями BC, CA, AB. Область існування рідкої фази розташована праворуч від ліній BC і BD і вище лінії CN. Область існування газоподібної сірки лежить нижче ліній EA, AC і CN.

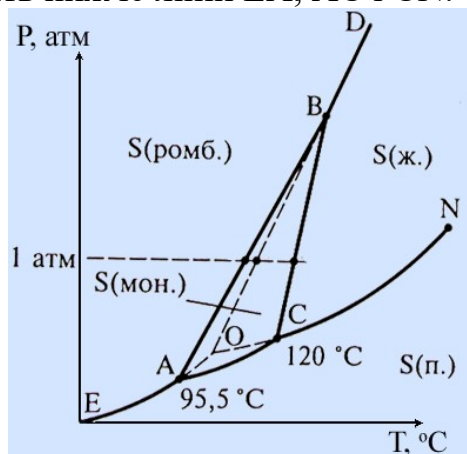


Рис. 5. Діаграма стану сірки

На відміну від діаграми стану води з однією потрійною точкою на фазовій діаграмі сірки таких точок три: A, B і C. У кожній з них можуть існувати три фази одночасно. У точці A - тверда ромбічна, тверда моноклінна і пароподібна сірка; в точці B - тверда ромбічна, тверда моноклінна і рідка сірка; в точці C - тверда моноклінна, пароподібна сірка і рідка сірка.

Ромбічна сірка – жовтого, а моноклінна – блідо-жовтого кольору.

Моноклінна сірка плавиться при 119,3°C, а ромбічна – при 112,8°C, утворюючи при цьому рухливу рідину жовтого кольору, яка при 160°C темніє; її в'язкість зростає і при 200°C сірка стає темно-коричневою і в'язкою, як смола. Це пояснюється руйнуванням кільцевих молекул S₈ і утворенням ланцюгів S_∞. Подальше нагрівання (вище 250°C) призводить до розриву ланцюгів і рідина стає знову більш рухливою.

При 444,6°C сірка закипає. В залежності від температури в її парах виявлено молекули S₈, S₆, S₄ і S₂. Зміна складу молекул викликає зміну забарвлення парів сірки від оранжево-жовтого до солом'яно-жовтого кольору. При 1500°C молекули S₂ дисоціюють на атоми. Молекули S₂ парамагнітні, мають будову аналогічну O₂. У всіх інших станах сірка діамагнітна.

У воді сірка практично не розчиняється і не змочується водою, тому її порошок плаває на поверхні води. Краще розчиняється в органічних розчинниках, особливо сірковуглеці.

Сірка – досить активний неметал. Навіть, при незначному нагріванні окислює багато простих речовин. Суміш порошоків сірки й цинку при підпаленні реагує дуже бурхливо, зі спалахом: $Zn + S = ZnS$. Із ртуттю сірка реагує навіть при звичайній температурі. Так, при розтиранні ртуті з порошком сірки виникає чорна речовина — меркурій (II) сульфід: **HgS**. Сама досить легко окиснюється киснем та галогенами – фтором при температурі рідкого повітря (–190°C).

При нагріванні в киплячій воді і значно краще в киплячих розчинах лугів сірка диспропорціонує:



Її широко використовують у народному господарстві: у виробництві сульфатної кислоти, для вулканізації каучуку, для знищення деяких шкідників сільського господарства (сірчаний цвіт), у виробництві сірників, сірководню, ультрамарину (пігмент, склад – n(Na₂O·Al₂O₃·mSiO₂)·Na₂S_x, де n = 2 — 3; m = 2 — 3; x = 1 — 5) тощо.

4. Гідроген сульфід. Сульфіди

Найбільша подібність Оксигену та Сульфуру виявляється у сполуках із ступенем окиснення –2. Оксидам відповідають сульфіди, гідроксидам – гідрогенсульфіди, оксокислотам – тіокислоти.

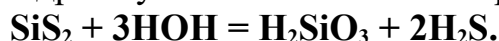
Як видно, хімічна природа однотипних оксидів, сульфідів, гідроксидів та гідрогенсульфідів закономірно змінюється по періоду. Основні властивості виявляють сульфіди металів I і II груп, кислотні – сульфіди неметалічних елементів.

| | | | | | | |
|-----------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Оксид | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ |
| Сульфід | Na ₂ S | MgS | Al ₂ S ₃ | SiS ₂ | P ₂ S ₅ | – |
| Гідроксид | NaOH | Mg(OH) ₂ | Al(OH) ₃ | H ₄ SiO ₄ | H ₃ PO ₄ | H ₂ SO ₄ |
| Гідрогенсульфід | NaSH | Mg(SH) ₂ | (Al(SH) ₃) | H ₄ SiS ₄ | H ₃ PS ₄ | – |
| Природа | основна | | амфотерна | кислотна | | |

Різницю у природі сульфідів можна проілюструвати реакціями гідролізу чи взаємодією сульфідів різної природи між собою:



Кислотні сульфідиди гідролізують повністю і необоротно:



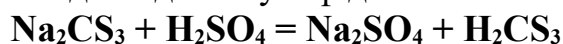
Амфотерні сульфідиди (як і оксиди) у воді не розчиняються, деякі з них гідролізують повністю:



При взаємодії основних та кислотних сульфідидів утворюються тіосолі:



Кислоти, які їм відповідають, зазвичай є нестійкими і необоротно розкладаються на H_2S і відповідний сульфід:

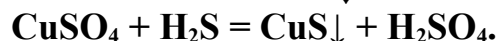
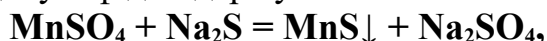


Більшість сульфідидів мають характерне забарвлення: наприклад, CuS , NiS , PbS , HgS – чорне, MnS – тілесне, ZnS – біле. Різницею у забарвленні та розчинності сульфідидів у різних середовищах користуються в аналітичній практиці для виявлення і розділення відповідних катіонів.

У підгрупах періодичної системи забарвлення сульфідидів елементів стає інтенсивнішим з ростом їх порядкового номера:

| | | | | | | | |
|-------------------------|-----------|--------------|--------|-------------------------|--------|----------------|--------|
| As_2S_3 | жовтий | ZnS | білий | Ga_2S_3 | жовтий | GeS_2 | білий |
| Sb_2S_3 | оранжевий | CdS | жовтий | In_2S_3 | жовтий | SnS_2 | жовтий |
| Bi_2S_3 | чорний | HgS | чорний | Tl_2S_3 | чорний | PbS | чорний |

Нерозчинні у воді сульфідиди одержують обмінними реакціями у розчині:

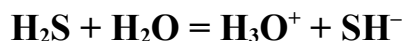


При 150–200°C сірка сполучається з воднем з утворенням H_2S .

Гідроген сульфід – безбарвний газ з неприємним запахом, отруйний. Зріджується при $-60,3^\circ\text{C}$, твердне при $-85,6^\circ\text{C}$.

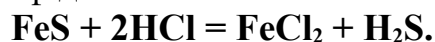
Молекула H_2S має кутову будову ($\angle\text{HSH} = 92^\circ$), полярна. Здатність утворювати водневі зв'язки у H_2S виражена слабше, ніж у H_2O . Тому H_2S за звичайних умов – газ.

Власна іонізація H_2S у рідкому стані дуже мала. Краще H_2S іонізується у водних розчинах:



Його водний розчин – слабка кислота ($K_a = 1 \cdot 10^{-7}$).

У лабораторії його добувають в апаратах Кіппа дією розбавленої хлоридної кислоти на сульфідиди металів:

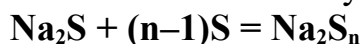


Сульфідиди, як похідні Сульфуру у найнижчому ступені окиснення, виявляють відновні властивості. У залежності від умов продуктами реакцій можуть бути S , SO_2 і H_2SO_4 :

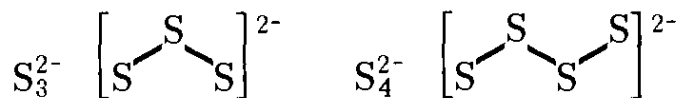


5. Полісульфідиди

Тенденція Сульфуру утворювати гомоланцюги реалізовується у *персульфідах* (полісульфідах) типу $M_2^{+1}S_n$. Вони одержуються при взаємодії сірки з концентрованими розчинами основного сульфїду:

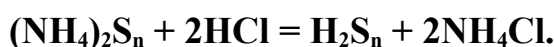


Персульфїд-іони мають ланцюгову будову:



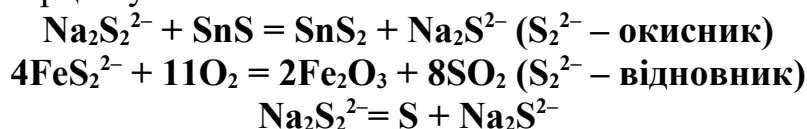
Одержано численні персульфїди Гїдрогену складу H_2S_n , де $n = 2-23$, які називаються *сульфанами*. Це жовті оліїсті рідини ($T_{пл} = -90$ до $-50^\circ C$). При збільшенні вмісту Сульфуру забарвлення персульфїдів змінюється від жовтого (S_2^{2-}) до червоного (S_9^{2-}).

Суміш сульфанів утворюється при дії кислот на полісульфїди Натрію чи амонїю:



Гїдроген персульфїд H_2S_2 – аналог Гїдроген пероксиду. Персульфїди зустрічаються у природі, наприклад, пірит – FeS_2 .

Персульфїди, як і пероксиди, виявляють відновні та окисні властивості, а також диспропорціонують:



6. *Сполуки (+2)*

Ступінь окиснення +2 для Сульфуру малохарактерний, але стійкіший, ніж для Оксигену. З похідних відомі малостійкі галогенїди $SHal_2$, SO (S_2O_2).

SO (S_2O_2) – безбарвний газ, стійкий при звичайній температурі. Киснем повітря не окиснюється, у присутності води диспропорціонує на S і SO_2 . Утворюється при дії пари сірки на SO_2 в тихому електричному розряді:

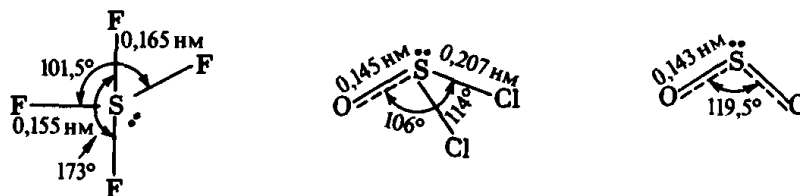


7. *Сполуки (+4)*

Ступінь окиснення +4 Сульфур виявляє в галогенїдах $SHal_4$, оксогалогенїдах $SOHal_2$, оксиді SO_2 , а також у відповідних їм аніонах:

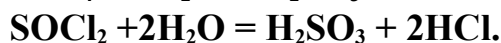
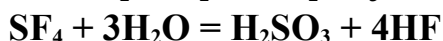


У молекулах, а також аніонних комплексах Сульфуру (+4) у атома Сульфуру є неподїлена електронна пара. У зв'язку з цим молекули $SHal_4$ мають форму деформованого тетраедра, $SOHal_2$ і $[SO_3]^{2-}$ – тригональної піраміди, SO_2 – кутову будову:



SF_4 – безбарвний газ, $SOCl_2$ (тіонїлхлорид) – безбарвна рїдина з рїзким запахом. Використовуються при хїмїчних синтезах.

Хімічний характер бінарних сполук Сульфуру (+4) є кислотним, про що свідчить їх відношення до води:



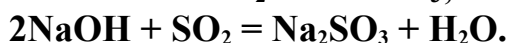
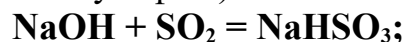
Серед сполук Сульфуру (+4) найбільше значення має Сульфур диоксид SO_2 – сірчистий газ. Будова молекули аналогічна будові молекули O_3 , але SO_2 відрізняється високою термічною стійкістю.

За звичайних умов – безбарвний газ з характерним різким запахом. В техніці його одержують спалюванням сірки чи випалюванням піриту. Великі кількості SO_2 утворюються при спалюванні пального та випалюванні сульфідних руд. Утилізація SO_2 – одна з найважливіших проблем захисту оточуючого середовища.

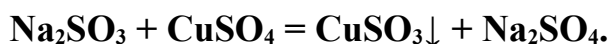
Розчинність у воді SO_2 досить велика (за звичайних умов 40 об'ємів SO_2 на 1 об'єм H_2O). Водний розчин SO_2 називається *сульфітною кислотою*. Кислота середньої сили, $K_a = 1,6 \cdot 10^{-2}$. Основна маса розчиненого SO_2 знаходиться в розчині в гідратованій формі $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При охолодженні розчинів можна виділити кристалогідрат клатратного типу наближеного складу $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Лише невелика кількість розчинених молекул взаємодії з водою за схемою:



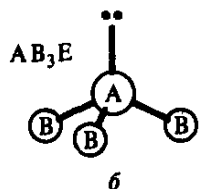
Рівновага легко зміщується в бік утворення аніонів HSO_3^- і SO_3^{2-} в присутності лугу. При цьому утворюються солі двох типів: $\text{M}_2^{+1}\text{SO}_3$ (сульфіти) і $\text{M}^{+1}\text{HSO}_3$ (гідрогенсульфіти):



У воді розчинні лише солі s-елементів I-ої групи і гідрогенсульфіти s-елементів II-ої групи $^{+2}(\text{HSO}_3)_2$. Нерозчинні у воді сульфіти одержують за обмінними реакціями:

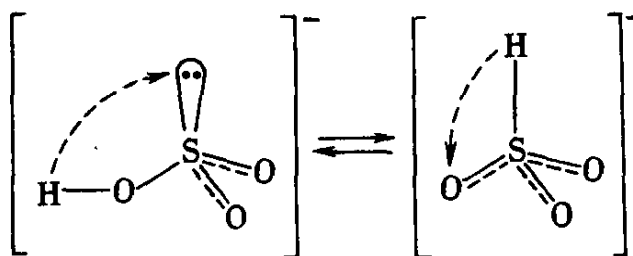


Оскільки H_2SO_3 є досить нестійкою, то при дії кислот на сульфіти одержується SO_2 . На цьому базується одержання SO_2 в лабораторії.



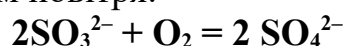
Сульфит-іон має форму тригональної піраміди з атомом Сульфуру у вершині.

Оскільки неподілена електронна пара атома Сульфуру просторово напрямлена, іон SO_3^{2-} – активний донор електронної пари і легко переходить у тетраедричні іони HSO_3^- і SO_4^{2-} . Іон HSO_3^- існує у вигляді двох ізомерних форм, які переходять одна в одну:

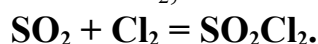


Явище оборотної ізомерії, при якому ізомери переходять один в одного, називається таутомерією.

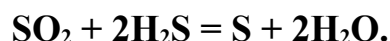
Легкість переходу іона SO_3^{2-} в SO_4^{2-} зумовлює його досить сильні відновні властивості. Тому, наприклад, сульфіти в розчинах поступово окиснюються, навіть, киснем повітря:



Відновні властивості виявляє і SO_2 , який окиснюється хлором:



При взаємодії ж з сильнішими відновниками виявляють окисні властивості:



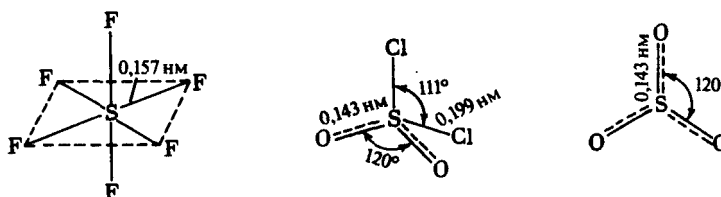
При нагріванні сульфіти диспропорціонують:



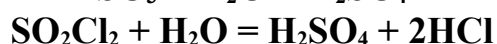
8. *Сполуки (+6)*

Як і для інших елементів 3-го періоду, максимальне КЧ Сульфуру =6, але найстійкішим є 4. Ступінь окиснення +6 Сульфур виявляє у сполуках з найбільш електронегативними елементами: в гексафлуориді SF_6 , оксиді SO_3 , оксо- і диоксогалогенідах SOF_4 , SO_2Hal_2 , а також і у відповідних аніонних комплексах $[\text{SO}_3\text{Hal}]^-$ і $[\text{SO}_4]^{2-}$.

Молекули SF_6 , SO_2Hal_2 , SO_3 мають відповідно октаедричну, деформовану тетраедричну і плоско-трикутну будову:



За звичайних умов SF_6 – газ, SO_2Hal_2 – гази чи рідини. Як і SO_3 , це типово кислотні сполуки. Більшість з них легко гідролізує, утворюючи кислоти:

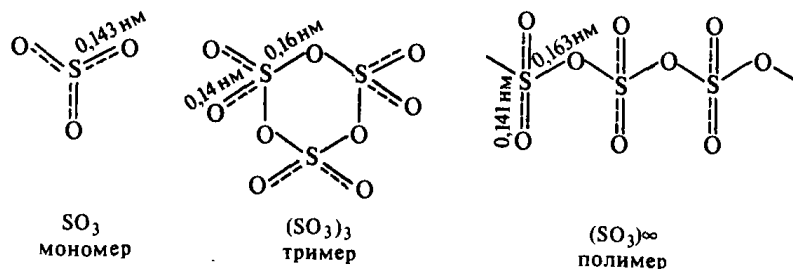


Сульфур гексафлуорид SF_6 характеризується високою хімічною стійкістю. На нього не діють ні вода, ні луги, ні кислоти, незважаючи на те, що гідроліз характеризується великим від'ємним значенням ΔG :



Низька реакційна здатність SF_6 пояснюється валентним і координаційним насиченням атома Сульфуру і високою енергією іонізації (19,3 еВ).

Оскільки для Сульфуру характерне КЧ = 4, молекули SO_3 існують лише в газовій фазі. При охолодженні вони полімеризуються в циклічні чи зигзагоподібні ланцюги:

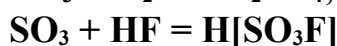


Тому SO_3 існує у вигляді кількох модифікацій. При конденсації парів SO_3 утворюється летка рідина, що складається з циклічних тримерних молекул $(\text{SO}_3)_3$. При охолодженні SO_3 затвердіває в прозору масу, що нагадує лід. Це так звана **льодоподібна модифікація $\gamma\text{-SO}_3$** . При зберіганні вона поступово перетворюється в **асбестоподібну модифікацію $\alpha\text{-SO}_3$** , яка складається з зигзагоподібних ланцюгів $(\text{SO}_3)_\infty$ різної довжини. Структурні особливості модифікацій SO_3 зумовлюють різницю у фізичних властивостях та хімічній активності.

В техніці SO_3 одержують окисненням SO_2 в присутності каталізатора (Pt чи V_2O_5):



При взаємодії з водою чи газоподібними гідроген галогенідами утворюються стійкі тетраедричні зв'язки Сульфуру (+6):



Гідроген триоксофлуоросульфат $\text{H}[\text{SO}_3\text{F}]$ – **флуорсульфонова кислота** – і $\text{H}[\text{SO}_3\text{Cl}]$ – **хлорсульфонова кислота** – рідини. У водному розчині $\text{H}[\text{SO}_3\text{F}]$ дуже сильна кислота (подібно до HClO_4), повільно гідролізує, тоді як гідроліз $\text{H}[\text{SO}_3\text{Cl}]$ відбувається дуже швидко.

9. Сульфатна кислота

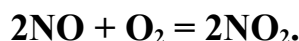
Гідроген тетраоксосульфат H_2SO_4 – оліїста рідина, замерзає при $10,4^\circ\text{C}$. Її одержують при охолодженні концентрованих розчинів сульфатної кислоти. У твердому та рідкому стані молекули H_2SO_4 зв'язані водневими зв'язками.

Добувають сульфатну кислоту з Сульфур (VI) оксиду (**контактний спосіб**). Під час виробництва SO_3 розчиняють не у воді, а в концентрованому розчині H_2SO_4 . Розчин SO_3 в H_2SO_4 називається **олеум**. У промисловості одержують олеум, що містить 20–65% SO_3 . Контактним способом добувають 92,5% розчин сульфатної кислоти.

(Окиснення SO_2 киснем до SO_3 відбувається при контакті цих газів за наявності каталізатора V_2O_5):



Значно меншу кількість H_2SO_4 у промисловості добувають *нітрозним методом*. Окиснення SO_2 до SO_3 відбувається при наявності каталізатора NO , який легко взаємодіє з киснем:



NO_2 , що утворюється, окиснює SO_2 до SO_3 :



За нітрозним методом одержують 75% розчин H_2SO_4 .

У водних розчинах H_2SO_4 – сильна двохосновна кислота. Взаємодія H_2SO_4 з водою супроводжується виділенням великої кількості тепла. *Тому змішувати її з водою потрібно дуже обережно, вливаючи кислоту потрохи у воду, а не навпаки!* Концентрована H_2SO_4 поглинає пари води, тому її застосовують як осушувач; вона відбирає воду і від органічних речовин, обвуглюючи їх.

Концентрована H_2SO_4 – сильний окисник. Вона окиснює всі метали, які в електрохімічному ряді напруг стоять до Аргентуму включно, а сама при цьому відновлюється залежно від активності металу. Активні метали (магній, цинк тощо) здатні відновлювати H_2SO_4 – до H_2S , або S і зовсім невелика її частина – до SO_2 :

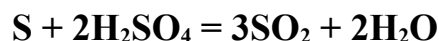


Такі метали, як мідь, ртуть, срібло, під час взаємодії з концентрованою H_2SO_4 утворюють відповідні солі, а продуктом відновлення H_2SO_4 є SO_2 :

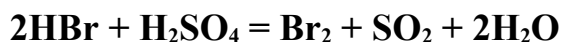


Концентрована кислота за нормальних умов пасивує залізо, тому її транспортують у залізних цистернах.

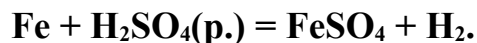
Концентрована H_2SO_4 – здатна окиснювати і неметали:



Концентрована H_2SO_4 окиснює гідроген бромід та йодид (але не хлорид!) до вільного галогену:



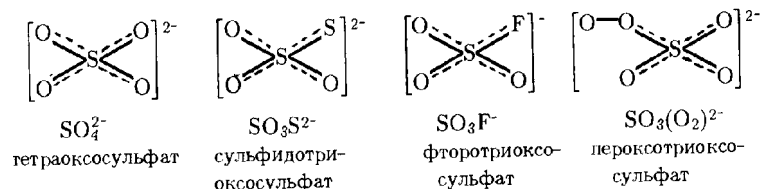
На відміну від концентрованої, розбавлений розчин H_2SO_4 не є окисником і добре розчиняє залізо:



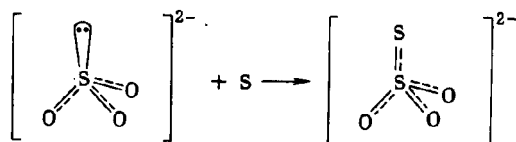
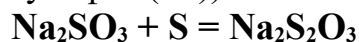
Солі сульфатної кислоти називаються сульфатами. Більшість з них добре розчинні у воді. Погано розчинними є солі Барію, Стронцію, Плюмбуму. З водних розчинів сульфати здебільшого виділяються у вигляді кристалогідратів. Сполуки типу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ називаються *купоросами*.

10. Гетеро- та ізополікислоти

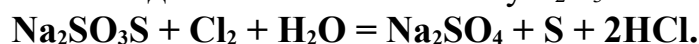
Усі численні типи сульфат (VI) іонів мають тетраедричну будову:



При кип'ятінні розчину Na_2SO_3 з порошком сірки утворюється натрій тіосульфат (натрій сульфідосульфат (VI)) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

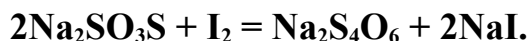


Властивості тіосульфатів зумовлені присутністю в них Сульфуру у ступенях окиснення -2 і $+6$. Так, наявність атома Сульфуру у ступені окиснення -2 зумовлює відновні властивості іону $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

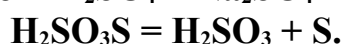
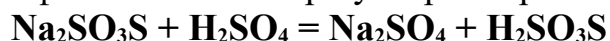


Вперше відновну здатність тіосульфату було використано під час хімічної атаки у I-й світовій війні. Щоб уникнути отруєнням хлором, солдати вдихали повітря через марлеві пов'язки, змочені розчином соди та тіосульфату. Останній відновлював хлор, а сода нейтралізувала утворювану при цьому хлоридну кислоту.

Подібно до хлору на тіосульфати діють фтор, бром, гіпохлорити, калій перманганат та інші окисники. Йод, як менш активний окисник, з тіосульфатом взаємодіє інакше:

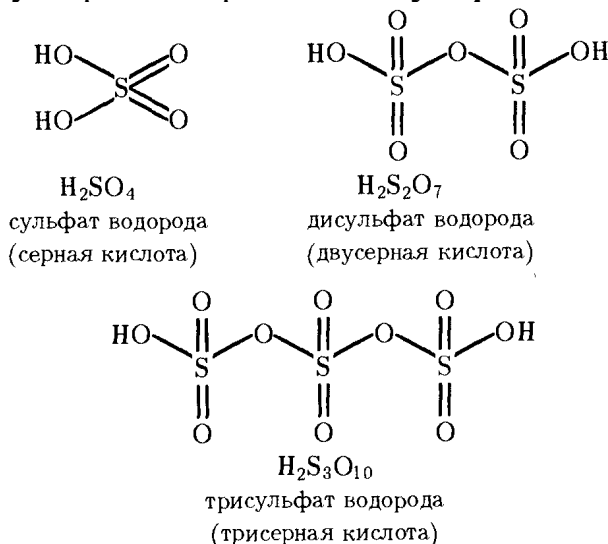


Гідроген тіосульфат нестійкий і при утворенні розкладається:



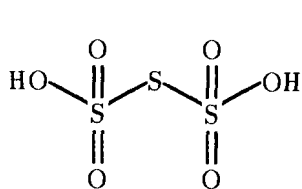
Серед тіосульфатів найбільше значення має натрій тіосульфат – *гіпосульфит* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Застосовується у фотографії, медицині.

Сульфат-іони можуть об'єднуватись у ланцюги, побудовані з тетраедричних одиниць $[\text{SO}_4]$. Так, при розчиненні SO_3 в концентрованій сульфатній кислоті утворюється ряд *ізополісульфатних* кислот:

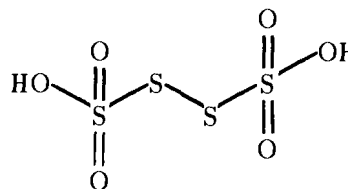


Суміш ізополісульфатних кислот – олеум – густа оліїста рідина, що димить на повітрі. Під дією води зв'язки S–O–S руйнуються і полікислоти перетворюються в моносулфатну кислоту H₂SO₄.

Тетраедричні структурні одиниці в сульфатах можуть об'єднуватись через атоми чи ланцюги з атомів Сульфуру. Кислоти загальної формули H₂S_nO₆ (n = 3–6) називаються *політіоновими* кислотами:

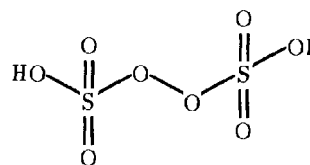
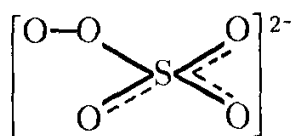


H₂S₃O₆
сульфидосульфат
водорода (трисульфо-
новая кислота)



H₂S₄O₆
персульфидодисульфат
водорода (тетратионовая
кислота)

Один з атомів Оксигену у сульфат-іоні може бути заміщений на пероксогрупу O₂²⁻:

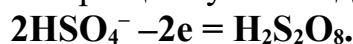


H₂S₂O₈
пероксодисульфат
водорода
(пероксодисерная кислота)

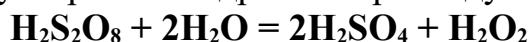
Похідні іона SO₅²⁻ називаються *пероксосульфатами*.

Роль містка у сульфат-іонах може відігравати пероксо-група:

Пероксодисульфатна кислота одержується при електролізі сульфатної кислоти чи гідрогенсульфатів. При цьому на аноді відбувається реакція:



Пероксодисульфатна кислота, як і пероксомоносульфатна (*кислота Каро*), гідролізують з утворенням гідроген пероксиду:



Цією реакцією користуються в техніці для одержання гідроген пероксиду.

Пероксосульфати – сильні окисники:



ТЕМА 7

Підгрупа Селену

1. Загальна характеристика

Селен, Телур і Полоній – p-елементи з конфігурацією валентних електронів ns²np⁴. Для них характерні парні ступені окиснення: –2, +2, +4 і +6.

У підгрупі Селену, як і в інших підгрупах *p*-елементів, із збільшенням розмірів атомів спостерігається загальна тенденція до збільшення характерного КЧ. Так, для S і Se найхарактернішими є КЧ = 3 і 4, то для Те – 6, іноді 7 і, навіть, 8.

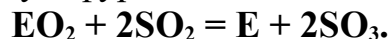
У вищому ступені окиснення в ряді S–Se–Te–Po чітко виявляється вторинна періодичність. Вона проявляється зміною енергетичної різниці зовнішніх *s*- і *p*-орбіталей. Зокрема, для S вона становить $E_{np-ns} = 9,8$ еВ, для Se – 10,4 еВ, для Те – 8,8 еВ. Тому сполуки у вищому ступені окиснення у 3*p*- і 5*p*-елементів є стійкішими, ніж для 4*p*-елементів. Це пояснює експериментально встановлені ряди стійкості типу: $\text{PCl}_5 > \text{AsCl}_5 < \text{SbCl}_5$; $\text{SF}_6 > \text{SeF}_6 < \text{TeCl}_6$; $\text{ClO}_4^- > \text{BrO}_4^- < \text{IO}_4^-$.

2. Знаходження у природі, добування

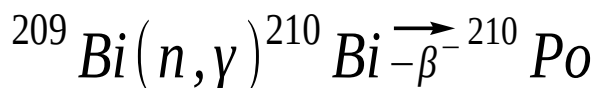
Селен і телур – розсіяні, а полоній – рідкісний елемент земної кори. Кларки цих елементів становлять: $1,5 \cdot 10^{-4}$, $1,3 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-15}$ мол. ч.%. Природний селен складається з шести, а телур – семи стійких ізотопів. Полоній стабільних ізотопів не має, для нього відомі лише радіоактивні.

Власні мінерали селену та телуру зустрічаються рідко. Частіше ці елементи зустрічаються в самородній сірці та у вигляді селенідів та телуридів присутні в сульфідних рудах. Відомі: Ag_2Te – гесіт, AuTe – калаверит, PbSe – клаусталіт, Ag_2Se – науманіт. Полоній міститься в уранових і торієвих мінералах як продукт розпаду радіоактивного ряду урану.

Селен і телур одержують з відходів виробництва сульфатної кислоти, які накопичуються в пиловловлювачах, і з анодного шламу, який утворюється при електролітичній очистці кольорових металів. Для цього відходи і шлам окислюють, наприклад, MnO_2 . SeO_2 і TeO_2 , що при цьому утворились, розділяють і відновлюють сульфур диоксидом SO_2 :



Ізотоп ^{210}Po одержують в атомних реакторах опроміненням бісмуту нейтронами:



Як напівпровідники селен і телур використовують для виготовлення фотоелементів оптичних і сигнальних приладів. Крім того, селен використовують у скляній промисловості для одержання скла рубінового кольору. Ізотоп ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ дня) застосовують як джерело α -частинок.

Полоній був відкритий в урановій руді у 1898 році М. Склодовською–Кюрі і названо на честь її батьківщини – Польщі. Телур відкрив Мартін Генріх Клапрот (німецький хімік) на 100 років раніше, ніж полоній. Назва «телур» походить від латинського слова «tellus» – земля. Селен відкрив Я. Берцеліус (шведський хімік) у 1817 році. Селен – грецькою – місяць.

3. Прості речовини, властивості

У ряді O–S–Se–Te–Po тип стійких молекул змінюється: від двохатомних для O_2 , потім циклічних S_8 і Se_8 , ланцюгових Se_∞ і Te_∞ до металічного кристалу Po.

Як і для сірки, для **селену** відомо декілька модифікацій. Найстійкішим є гексагональний чи сірий селен. Його кристали утворені зигзагоподібними ланцюгами Se_{∞} . При швидкому охолодженні рідкого селену утворюється червоно-коричнева склоподібна модифікація. Вона утворена неупорядкованими молекулами Se_{∞} різної довжини. Кристалічні різновиди червоного селену складаються з циклічних молекул Se_8 .

Сірий селен – напівпровідник ($\Delta E = 1,8$ eV). Його електрична провідність різко (в 1000 разів) зростає при освітленні.

Стійкі модифікації **телуру** утворені зигзагоподібними ланцюгами Te_{∞} . Гексагональна модифікація телуру (ізоморфний селену) – сріблясто-біла металопоподібна кристалічна речовина. Однак вона крихка, легко розтирається у порошок. Його електрична провідність, як і селену, незначна, але зростає при освітленні. Тобто, телур – напівпровідник ($\Delta E = 0,35$ eV). Аморфний телур (коричневого кольору) менш стійкий, ніж аморфний селен, і при $25^{\circ}C$ переходить в кристалічний.

Так як селен і телур ізоморфні, то вони утворюють між собою неперервні ряди твердих розчинів.

Полоній – м'який метал сріблясто-білого кольору, за фізичними властивостями нагадує бісмут та свинець.

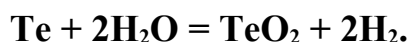
Як видно, в ряді O–S–Se–Te–Po структурні зміни і послаблення ковалентного зв'язку E–E відповідають зміні фізичних властивостей. Так, O₂ і S – діелектрики, Se і Te – напівпровідники, а Po володіє металічною провідністю.

У ряді O–S–Se–Te–Po зменшується окисна і зростає відновна активність, про що свідчить порівняння електродних потенціалів. Про це можна судити і з характеру зміни ΔG однотипних реакцій утворення H₂E з простих речовин.

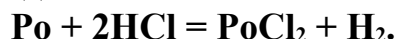
| | O ₂ | S(ромб.) | Se(гекс.) | Te(гекс.) |
|--|----------------|----------|-----------|-----------|
| φ°, V ($E+2H^{+}+2e=H_2E$) | 1,23 | 0,17 | -0,40 | -0,72 |
| $\Delta G_f(H_2E), кДж/моль$ | -229 | -34 | +20 | +85 |

При нагріванні Se, Te і Po легко окиснюються киснем і галогенами, при сплавленні взаємодіють з металами.

Se з водою і розбавленими кислотами не реагує. Te окиснюється водою при $100-160^{\circ}C$:



Полоній реагує з хлоридною кислотою як типовий метал:



Як і інші неметали, Se і Te окиснюються нітратною кислотою до кислот:



Po утворює солеподібну сполуку:



При кип'ятінні в розчинах лугів Se і Te, як і S, диспропорціонують:

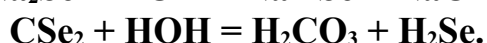
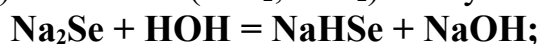


4. Сполуки (-2)

У Селену, Телуру і Полонію ступінь окиснення -2 проявляється в селенідах, телуридах і полонідах – сполуках з менш електронегативними елементами. В цих типах сполук вони виявляють подібність з Сульфуром та Оксигеном:

| | | | |
|---------|---------|----------|---------|
| Оксиди | H_2O | Na_2O | CO_2 |
| Сульфід | H_2S | Na_2S | CS_2 |
| Селенід | H_2Se | Na_2Se | CSe_2 |
| Телурид | H_2Te | Na_2Te | CTe_2 |

За методами одержання, структурою, розчинністю та хімічними властивостями селенід та телурид аналогічні сульфідом. Серед них є основні (Na_2Se , Na_2Te) і кислотні (CSe_2 , CTe_2) сполуки:



За рахунок великих розмірів і низької електронегативності атомів Se^{2-} і Te^{2-} в якості лігандів виступають рідко. Тому реакції між селенідами та телуридами різної хімічної природи не характерні.

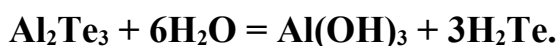
Відповідно до наростання металічних ознак простих речовин в ряді $O-S-Se-Te-Po$ зростає схильність до утворення сполук типу інтерметалічних. Багато селенідів та телуридів – напівпровідники. Найбільше використання як напівпровідники мають селенід та телурид елементів підгрупи цинку.

Гідроген селенід H_2Se та гідроген телурид H_2Te за звичайних умов – гази з дуже неприємним запахом, за структурою і властивостями нагадують H_2S :

| | H_2O | H_2S | H_2Se | H_2Te |
|---------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| $T_{пл}, ^\circ C$ | 0 | -85,6 | -65,7 | -51 |
| $T_{кип}, ^\circ C$ | 100 | -60,4 | -41,4 | -2 |
| $d_{ЕН}, нм$ | 0,096 | 0,133 | 0,146 | 0,169 |
| $E_{ЕН},$ кДж/моль | 463 | 347 | 276 | 238 |
| $\langle HEN$ | 104,5 | 92,2 | 91,0 | 90 |
| $\Delta H_f,$ кДж/моль | -285,8 | -21 | +33 | +99,7 |
| $\Delta G_f,$ кДж/моль | -237,8 | -33,8 | 19,7 | 85,2 |
| K_a | $1,8 \cdot 10^{-16}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |

У ряді $H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te$ у зв'язку із зростанням відстані і зменшенням енергії зв'язку $E-N$ стійкість молекул падає. На відміну від H_2O і H_2S , H_2Se і H_2Te – ендотермічні сполуки ($\Delta H_f > 0$). При нагріванні H_2Te легко розкладається, а сполука Полонію розкладається вже при отриманні.

H_2Se і H_2Te можна одержати дією води чи кислот на селенід і телурид деяких металів:



У воді H_2Se і H_2Te розчиняються краще, ніж H_2S . У воді – це слабкі кислоти, *селеноводнева та телуроводнева*. Як видно із значень констант іонізації в ряді $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ сила кислот зростає, що пояснюється

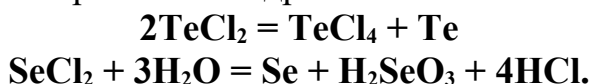
зменшенням енергії зв'язку E–H. В цьому ж ряді зростає відновна активність H₂E.

H₂Se і його похідні отруйні!

5. **Сполуки (+2)**

З похідних Se (II), Te (II) і Po (II) найкраще вивчені галогеніди. Відносна стійкість сполук E (II) в ряді O–Po зростає. Галогеніди Se (II) – кислотні сполуки, аналогічні похідні Te і, особливо, Po за властивостями нагадують солі.

Для хімії Se (II) і Te (II) дуже характерні реакції диспропорціонування, які відбуваються при нагріванні та гідролізі:



6. **Сполуки (+4)**

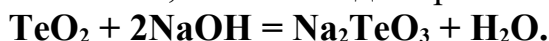
Ступінь окиснення +4 у Se, Te і Po проявляється в диоксидах EO₂, тетрагалогенідах EHal₄, оксодигалогенідах EOHal₂, а також у відповідних їм аніонних комплексах EO₃²⁻, EHal₆²⁻. Для полонію також характерні солеподібні сполуки типу Po(SO₄)₂, Po(NO₃)₄.

Оксиди Se і його аналогів, на відміну від SO₂, мають полімерну будову. Так, SeO₂ має ланцюгову будову, TeO₂ має структуру рутилу (TiO₂), тобто КЧ(Te) = 6. Жовта модифікація PoO₂ має кубічну комірку типу CaF₂ з КЧ(Po) = 8. Таким чином, в ряді OO₂ – SO₂ – SeO₂ – TeO₂ – PoO₂ КЧ атомів зростають, тому і структура та властивості оксидів змінюються.

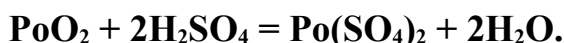
У ряді SeO₂–TeO₂–PoO₂ чітко прослідковується послаблення кислотних властивостей. Так, **SeO₂** легко розчиняється у воді, утворюючи *селенітну* кислоту:



TeO₂ у воді не розчиняється, але взаємодіє з розчинами лугів:



PoO₂ з лугами реагує лише при сплавленні, а з кислотами реагує як основний оксид:

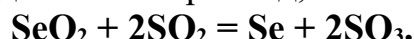


Похідні EO₃²⁻ називаються *селенітами, телуритами і полонітами*.

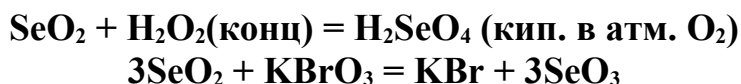
На відміну від H₂SO₃ гідроген триоксоселенат (IV) H₂SeO₃ виділений у вільному стані. Це тверда речовина, яка легко втрачає воду (при 70°C) і перетворюється в SeO₂.

Аналогічна сполука телуру H₂TeO₃ схильна до полімеризації, і тому при дії кислот на телурити виділяється осад змінного складу TeO₂·nH₂O.

Оксид **SeO₂** і **SeO₃²⁻** у порівнянні SO₂ і SO₃²⁻ виявляє більшою мірою окисні властивості, ніж відновні. Наприклад, SeO₂ легко окиснює SO₂:



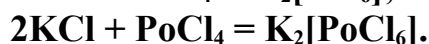
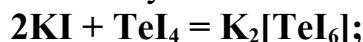
Для окиснення похідних E (+4) потрібні сильні окисники, такі як H₂O₂, KBrO₃ тощо.



Тетрагалогеніди, окрім рідкого SeF_4 , – тверді речовини ($T_{\text{пл}} = 100\text{--}350^\circ\text{C}$). Утворюються при взаємодії простих речовин. Це кислотні сполуки, які досить легко гідролізують (особливо SeHal_4):



І взаємодіють з основними сполуками:



Комплексні галогеніди утворюються також і при взаємодії EO_2 з концентрованими галогеноводневими кислотами:



7. Сполуки (+6)

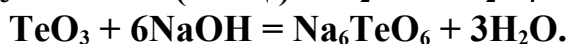
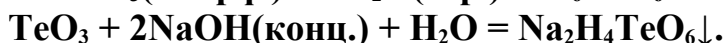
Для Селену та Телуру (+6) відомі бінарні сполуки з Оксигеном та Флуором:

| | | | |
|---------------------|---------------------|----------------|------------------|
| SeO_3 | TeO_3 | SeF_6 | TeF_6 |
| SeO_4^{2-} | TeO_6^{6-} | – | TeF_7^- |

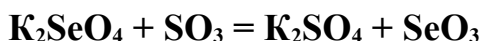
Сполуки Полонію (+6) нестійкі.

Як і SO_3 , селен триоксид SeO_3 ($T_{\text{пл}} = 118,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{розкл.}} > 185^\circ\text{C}$) – білого кольору, існує у вигляді скловидної та азбестовидної молифікацій. З водою реагує дуже енергійно, утворюючи *селенатну* кислоту.

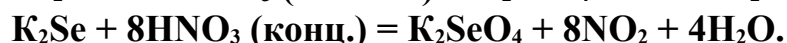
Для TeO_3 також відомо дві модифікації – сірий, кристалічний та яскраво-жовтий, аморфний. Кристалічна форма пасивна, аморфний активніший. У воді практично нерозчинний, але взаємодіє з лугами. Однак при тривалому кип'ятінні з гарячою водою:



Оксид SeO_3 одержують дією SO_3 на селенати, а TeO_3 – зневодненням гексаоксотелуратної кислоти:

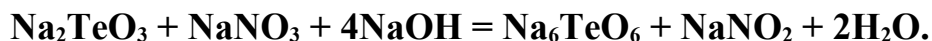


Селенати за своїм складом, структурою та розчинністю нагадують сульфати. Їх одержують окисненням похідних Селену в нижчих ступенях окиснення у лужному середовищі чи дією концентрованої нітратної кислоти:



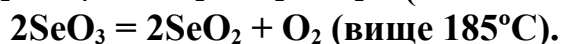
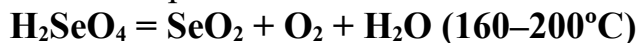
Гідроген тетраоксоселенат (VI) H_2SeO_4 – біла кристалічна речовина. Як і H_2SO_4 добре поглинає воду, обвуглює органічні речовини. Водний розчин – сильна кислота.

Для телуру, як і для інших елементів 5-го періоду, стійке КЧ = 6. Похідні гексаоксотелурат-іону одержують сплавленням з лугами похідних Te (+4) в присутності окисників:



Гідроген гексаоксотелурат (VI) H_6TeO_6 – біла кристалічна речовина, добре розчинна в гарячій воді. При нейтралізації її лугом одержуються оксогідроксотелурати, наприклад, $\text{M}^+[\text{TeO}(\text{OH})_5]$, $\text{M}_2^{+1}[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$.

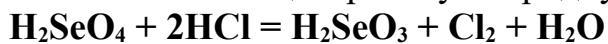
Сполуки селену (VI) менш стійкі, ніж відповідні сполуки Сульфуру. Так, при нагріванні SeO_3 і H_2SeO_4 розкладаються з виділенням кисню:



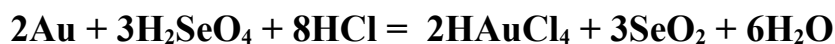
Тому H_2SeO_4 – сильніший окисник, ніж H_2SO_4 :



Наприклад, H_2SeO_4 окиснює концентровану хлоридну кислоту, золото:



Суміш H_2SeO_4 і HCl надзвичайно сильний окисник, розчиняє золото і платину:



Окисні властивості H_6TeO_6 виражені значно слабше, ніж у H_2SeO_4 .

ТЕМА 8

Підгрупа Хрому

1. Загальна характеристика

До побічної підгрупи належать Cr, Mo і W. Усі вони є *d*-елементами. Оскільки на зовнішньому енергетичному рівні є 1 або 2 електрони, вони характеризуються як метали ($(n-1)d^5ns^1$ для Cr і Mo, $5d^46s^2$ для W).

У ряді Cr–Mo–W збільшуються потенціали іонізації. Мо і W внаслідок лантанового стиску мають близькі атомні та іонні радіуси, тому за властивостями Мо і W більш подібні один до одного, ніж до хрому.

| | Cr | Mo | W |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Металічний радіус, нм | 0,127 | 0,139 | 0,140 |
| Енергія іонізації, еВ | 6,77 | 7,10 | 7,98 |
| Вміст в земній корі, мол.ч. % | $8 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |

Для Хрому характерні ступені окиснення +3 і меншою мірою – +6. Для Молібдену і Вольфраму, як і інших *4d*- і *5d*-елементів, найхарактернішим є найвищий ступінь окиснення, тобто +6. Відомі сполуки, в яких Хром і його аналоги виявляють ступені окиснення 0, +2, +4, +5.

Для Хрому, Молібдену і Вольфраму найтипівішими є КЧ = 6 і 4. Відомі також похідні, в яких КЧ (Mo, W) = 8.

Як і для інших *d*-елементів, для Cr, Mo і W у низьких ступенях окиснення більш характерними є катіонні комплекси, а у високих – аніонні. Так, для Cr (III) можливі і катіонні, і аніонні комплекси, тоді як для Cr (VI), Mo (VI) і W (VI) – лише аніонні.

2. Історія відкриття

Елементи підгрупи Хрому відомі ще з XVIII ст. Першим був відкритий молібден. У 1778 році К. Шеєле, досліджуючи мінерал молібденіт (MoS_2), виявив у ньому новий хімічний елемент. Назва – грецького походження, її раніше давали м'яким темно-синім графітоподібним речовинам.

У 1781 році **Шеєле** відкрив вольфрам у мінералі CaWO_4 , названим на його честь шеєлітом. Пізніше його було виявлено у чорному важкому мінералі вольфраміті $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Назва «вольфрам» походить від німецьких слів «wolf» (вовк) і «gamm» (баран). Така дивна назва пов'язана з ускладненням виплавляння заліза у присутності цього металу.

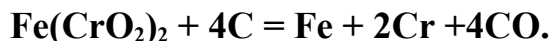
Хром відкритий у 1797 році французьким хіміком **Вокеленом**. Він встановив, що червона свинцева руда з Уралу, зразок якої знаходився в геологічному музеї в Парижі, крім свинцю містить в собі ще один метал. Оскільки сполуки цього металу мають різні відтінки забарвлення, його назвали хромом (грецькою мовою означає барвистий).

3. **Поширеність у природі, добування, застосування**

У природі хром і вольфрам знаходяться у сполуках з Оксигеном, а молібден – з Сульфуром. З мінералів найбільше значення мають: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ – хромітний залізняк; MoS_2 – молібденіт; CaWO_4 – шеєліт; $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ – вольфраміт. Вміст в земній корі: Cr – $8 \cdot 10^{-3}$, Mo – $6 \cdot 10^{-5}$, W – $1 \cdot 10^{-5}$ мол.ч. %.

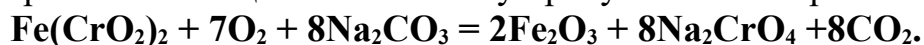
Для Хрому відомо 4 природних ізотопи з масовими числами 50, 52, 53 і 54. Для Молібдену – 7 стабільних ізотопів, для Вольфраму – 5.

Прості речовини добувають внаслідок складної переробки відповідних руд. Для одержання хрому частіше використовують хромітний залізняк, який відновлюють в електропечах коксом:



При цьому одержують **ферохром** – сплав заліза з хромом, який містить до 60% Cr).

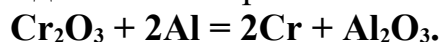
Для одержання чистого хрому з хромітного залізняку руду змішують з содою і нагрівають в спеціальних печах у присутності повітря:



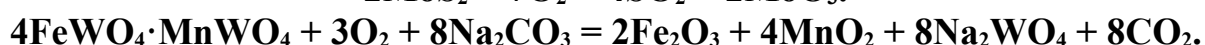
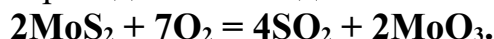
Далі натрій хромат переводять у біхромат, який відновлюють вугіллям до хром (III) оксиду:



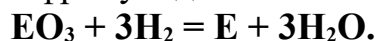
Хром одержують методом алюмотермії:



Молібден одержують з молібденіту, вольфрам – з вольфраміту, окислюючи їх киснем і переводячи в оксиди:



Оксиди молібдену і вольфраму відновлюють воднем при 1200°C :



Використовують в металургії у вигляді сплавів з залізом: ферохром, феромолібден і феровольфрам для одержання високоякісних сталей. Хром, який легко пасивується, широко використовується як гальванічне захисне покриття і для одержання корозійностійких сталей. Молібден застосовують для виготовлення хімічної апаратури, вольфрам – в електротехніці для ламп розжарювання. Молібден і вольфрам також використовують як каталізатори.

4. **Прості речовини, властивості**

У вигляді простих речовин хром, молібден і вольфрам – сірувато-білі блискучі метали. Стійкі за звичайних умов модифікації мають кубічну об'ємноцентровану комірку.

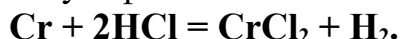
| | | | |
|--|----|----|---|
| | Cr | Mo | W |
|--|----|----|---|

| | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|
| Густина, ρ , г/см ³ | 7,2 | 10,2 | 19,3 |
| Тпл, °С | 1890 | 2620 | 3420 |
| Ткип, °С | 2680 | 4600 | 5700 |

У ряді Cr–Mo–W спостерігається зростання температури плавлення і кипіння, що пояснюється посиленням в металічному кристалі ковалентного зв'язку. Вольфрам є найтугоплавкішим з усіх металів.

На властивості металів значною мірою впливають домішки. Так, технічний хром погано піддається прокату, в той час як чистий хром пластичний. Метали характеризуються високою твердістю – дряпають скло.

Як і в інших підгрупах *d*-елементів, з ростом порядкового номера в ряді Cr–Mo–W хімічна активність помітно знижується. Хром взаємодіє з розбавленими хлоридною та сульфатною кислотами:

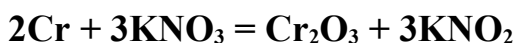


З водою, розчинами лугів та аміаку не взаємодіє. Концентровані нітратну та сульфатну кислоти, а також «царську горілку» хром пасивує.

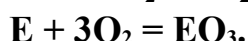
Молібден та вольфрам розчиняються у гарячій суміші нітратної та плавикової кислот, які створюють умови для утворення аніонних флуорокомплексів (VI) EF_8^{2-} , EF_7^- :



Хром реагує з розплавами KNO_3 і KClO_3 , Мо і W – з розплавами лугів у присутності KNO_3 і KClO_3 як окисників, утворюючи аніонні комплекси (VI) EO_4^{2-} :

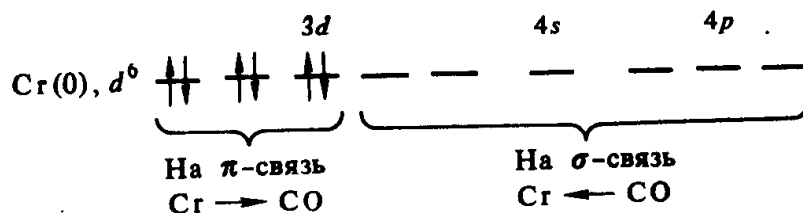


При нагріванні, особливо, в подрібненому стані, Cr, Мо і W досить легко окиснюються неметалами, зокрема киснем, утворюючи при цьому похідні Cr (III) і Мо і W (VI):



5. *Сполуки Cr (0), Мо (0), W (0)*

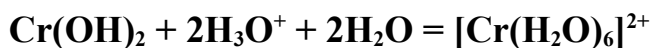
Нульовий ступінь окиснення у *d*-елементів виявляється у сполуках з σ -донорними та π -акцепторними лігандами, наприклад, молекулами CO. Для хрому та його аналогів відомі гексакарбоніли складу $\text{E}(\text{CO})_6$. Це безбарвні тверді речовини, які легко сублимують (Тпл = 150–170°C). Їхні молекули діамагнітні, мають форму октаедра. У нульовому ступені окиснення атомам хрому та його аналогам можна приписати наступну конфігурацію:



6. *Сполуки у ступені окиснення (+2)*

Для хрому у ступені окиснення +2 характерне КЧ = 6. Для нього відомо небагато бінарних сполук, зокрема, дигалогеніди CrHal_2 . Хром (II) оксид – чорний – одержати дуже важко, його існування піддається сумніву.

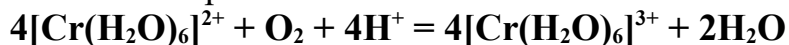
Бінарні сполуки хрому (II), а також його гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$, виявляють основні властивості. Наприклад, **жовтий** $\text{Cr}(\text{OH})_2$ взаємодіє лише з кислотами:



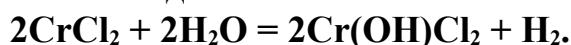
Аквакомплекси, які при цьому утворюються, мають **синє** забарвлення. Такого ж забарвлення і кристалогідрати, наприклад, $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Дигалогеніди легко поглинають аміак, утворюючи аміакати, наприклад, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Сполуки Cr (II) – сильні відновники. Солі Cr (II) в розчинах легко окислюються киснем повітря:



А за відсутності окиснювача навіть відновлюють воду, поступово розкладаючи її з виділенням водню:



Сполуки Cr (II) одержують відновленням сполук Cr (III), наприклад, воднем в момент виділення чи нагріванням в атмосфері водню. Дигалогеніди одержують при взаємодії металу з газоподібними HNaI при 600–700°C.

Похідні Mo (II) і W (II) нечисленні. Для них відомі переважно дигалогеніди.

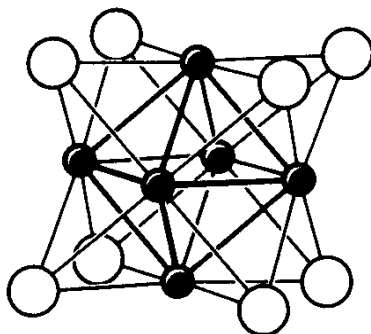
7. **Кластерні сполуки**

Для *d*-елементів характерні сполуки, в яких містяться угруповання з двох чи більше безпосередньо зв'язаних між собою атомів *d*-елементів. Такі угруповання називають **кластерами** (від англійського cluster – група, рій, гроно).

Відомі на сьогодні кластерні сполуки поділяють на два великих класи: 1) нижчі галогеніди та оксиди; 2) багатоядерні карбоніли.

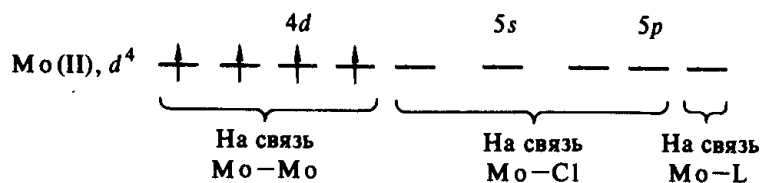
Кластери першого типу утворюються *4d*- і *5d*-елементами V–VII груп (Nb і Ta, Mo і W, Tc і Re). Серед галогенідів та оксидів відомі дво-, трьо- та шестиядерні комплекси.

Прикладом **шестиядерного** (октаедричного) кластерного комплексу є молібден дихлорид MoCl_2 . Йому відповідає формула $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$.



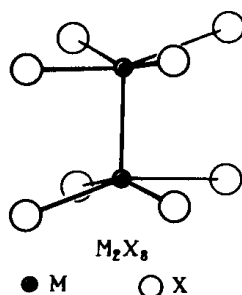
Шість атомів Молібдену знаходяться в центрах граней куба, утворюючи октаедр Mo_6 ; вісім атомів Хлору розміщені у вершинах куба, кожен з них зв'язаний з трьома атомами Молібдену.

Кожен з атомів Молибдену на утворення ковалентного зв'язку Мо–Мо дає чотири електрони. Чотири вільні орбіталі від кожного атома використовуються на утворення донорно–акцепторних зв'язків Мо–Cl:



Кластерне угруповання $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ стійке і може переходити без змін у інші сполуки. Так, при дії на MoCl_2 лугів утворюється основа $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{OH})_4$.

До *двохядерних* кластерів належать іони $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ і $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$, де X – Cl, Br, SCN.

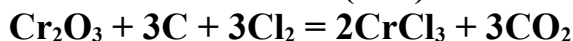
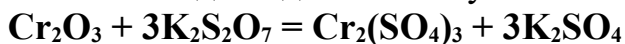


В кластерних галогенідах атоми d-елемента на утворення зв'язку використовують усі свої валентні електрони (Mo і W – 6) незалежно від ступеня окиснення. Таким чином, у 4d- і 5d-елементів прагнення до використання усіх своїх валентних електронів на утворення хімічного зв'язку реалізується за рахунок утворення сполук, у яких вони виявляють найвищий ступінь окиснення, або за рахунок утворення кластерних сполук.

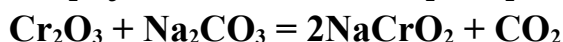
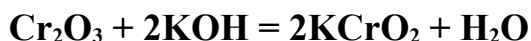
8. Сполуки у ступені окиснення +3

Для Хрому ступінь окиснення +3 є найстійкішим. КЧ = 6, комплекси мають октаедричну будову. Сполуки Cr (III) є парамагнітними, більшість з них забарвлені.

Хром (III) оксид – темно–зелений порошок, в кристалічному стані – чорний з металічним блиском. Тугоплавкий (Тпл = 2265°C), хімічно інертний. У воді, кислотах, лугах не розчиняється. Його амфотерна природа виявляється при сплавлянні з відповідними сполуками:



основний



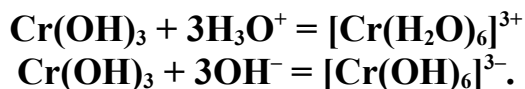
кислотний

Оксохромати (III) d-елементів складу $\text{M}^{+2}(\text{CrO}_2)_2$ є змішаними оксидами (типу шпінелі MgAl_2O_4). Змішаним оксидом є і хромистий залізняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ або $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

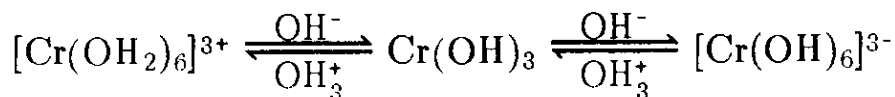
З розчинів осаджується гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – сіро–синього кольору –, який має змінний склад $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Його склад і структура залежать від умов одержання. При стоянні і, особливо, при нагріванні $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ втрачає активність за рахунок заміни зв'язків $\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}$ на $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$. Свіжоодержаний $\text{Cr}(\text{OH})_3$ добре розчиняється в кислотах і лугах:



Одержання Хром (III) гідроксиду можна виразити сумарним рівнянням:



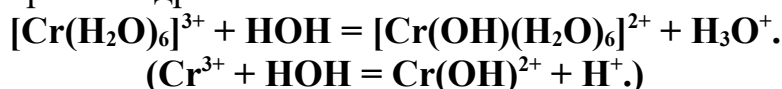
Аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – *синьо-фіолетового кольору* – входить до складу ряду кристалогідратів, наприклад, фіолетових $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^+\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – галуни.

Залежно від умов (температура, концентрація, рН) склад катіонних аквакомплексів змінюється, що супроводжується зміною забарвлення від фіолетового до зеленого: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – *синьо-фіолетовий*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ – *зелений*. Ізомерія, зумовлена неоднаковим розподілом молекул води між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексу, називається *гідратною*.

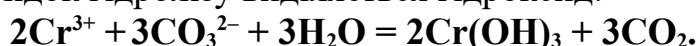
Хром (III) хлорид – *червоно-фіолетового кольору* – одержують при пропусканні хлору над розжареним металом чи нагрітою до червоного сумішшю Cr_2O_3 і вугілля (800°C):



У розчинах солі Cr (III) гідролізують. Як першу стадію гідролізу можна розглядати утворення гідроксоаквакомплексів:



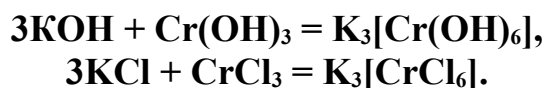
При спробі одержати у водному розчині за обмінними реакціями Cr_2S_3 чи $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ внаслідок гідролізу виділяється гідроксид:



Крім аквакомплексів, для Cr (III) відомі катіонні амінокомплекси $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ *фіолетового* кольору. Вони стійкі в твердому стані, у водних розчинах поступово розкладаються:



Досить різноманітні похідні аніонних комплексів Cr (III) – хромати (III). Одержують:



Гексагідроксохромат (III) іони $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ забарвлені в *смагддово-зелений* колір. Вони стійкі лише у твердому стані, в розчинах – при надлишку лугу.

Гексахлорохромат (III) іони $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ – *зеленого кольору*.

9. Ступені окиснення +6

Ступінь окиснення +6 для Cr, Mo і W проявляється в галогенідах, оксогалогенідах, оксидах і відповідних аніонних комплексах:

| | | | | |
|--|-----------------|------------------|---------------------------|---------------|
| | EHal_6 | EOHal_4 | EO_2Hal_2 | EO_3 |
|--|-----------------|------------------|---------------------------|---------------|

| | | | | | |
|----|----------------------------------|-----------------------------------|--|--|----------------------------------|
| Cr | – | | – | [CrO ₃ Hal] [–] | [EO ₄] ^{2–} |
| Mo | [MoF ₇] [–] | [MoF ₈] ^{2–} | [MoO ₂ Hal ₄] ^{2–} | [MoO ₃ F ₃] ^{3–} | |
| W | [WF ₇] [–] | [WF ₈] ^{2–} | [WO ₂ Hal ₄] ^{2–} | [WO ₃ F ₃] ^{3–} | |

Для Хрому характерне КЧ = 4, КЧ (Mo і W) різноманітніші, відносно стійкіші 4 і 6, але бувають 7 і 8.

В ряді однотипних сполук Cr (VI), Mo (VI) і W (VI) стійкість помітно зростає. Про це свідчать значення енергій Гіббса утворення відповідних сполук, наприклад:

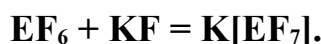
| | | | |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | CrO ₃ | MoO ₃ | WO ₃ |
| ΔG ^o _f , кДж/моль | –506 | –618 | –764 |
| | CrO ₂ Cl ₂ | MoO ₂ Cl ₂ | WO ₂ Cl ₂ |
| ΔG ^o _f , кДж/моль | –524 | –623 | –753 |
| | CrO ₄ ^{2–} | MoO ₄ ^{2–} | WO ₄ ^{2–} |
| ΔG ^o _f , кДж/моль | –730 | –916 | –920 |

Для Cr (VI) відносно стійкі оксид CrO₃ і оксогалогеніди CrO₂Cl₂ і CrO₂F₂. Для Mo (VI) і W (VI) характерні, окрім того, флуориди EF₆, хлориди ECl₆, бромід WBr₆, оксогалогеніди EOHal₄, сульфіді ES₃.

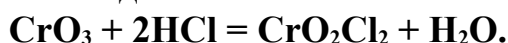
Хром (VI) гексафлуорид CrF₆ – нестійкий лимонно–жовтий порошок. Гексафлуориди Молібдену та Вольфраму значно стійкіші. Утворюються при взаємодії простих речовин. Реакційно здатні, розкладаються водою з утворенням оксогалогенідів та HF:



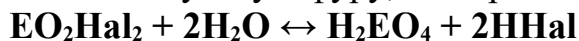
Кислотні властивості виявляються при взаємодії з однотипними основними сполуками:



Для Хрому більш характерні оксогалогеніди CrO₂F₂ – коричневий, Tпл = 30°C – і CrO₂Cl₂ – хлористий хроміл – червоно–бура рідина. Утворюється при взаємодії сухого CrO₃ з газоподібним HCl:



Оксогалогеніди – кислотні сполуки з деякими ознаками амфотерності. На відміну від однотипних сполук Сульфуру, їх гідроліз оборотний:

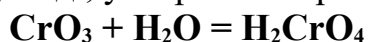


Рівновага гідролізу CrO₂Cl₂ зміщена в бік утворення продуктів реакції, для MoO₂Cl₂ і WO₂Cl₂ – вліво, що свідчить про послаблення кислотних ознак в ряді CrO₂Cl₂ – MoO₂Cl₂ – WO₂Cl₂.

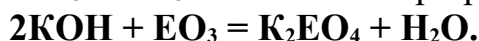
Триоксиди – кристалічні речовини: CrO₃ – темно–червоний, MoO₃ – білий, WO₃ – жовтий. При нагріванні CrO₃ легко розкладається з виділенням кисню, кінцевим продуктом розкладу є Cr₂O₃. MoO₃ і WO₃ переходять в газову фазу без розкладу.

CrO₃ – енергійний окисник. З багатьма відновниками реагує з вибухом. CrO₃ отруйний!

Триоксиди елементів підгрупи Хрому – кислотні оксиди. В ряді Cr₂O₃ – MoO₃ – WO₃ кислотні ознаки послаблюються. Так, CrO₃, на відміну від MoO₃ і WO₃, легко розчиняється у воді, утворюючи хроматну кислоту:



Кислотна природа MoO_3 і WO_3 виявляється при розчиненні в лугах:



H_2CrO_4 у вільному стані не виділений. У водному розчині – це сильна кислота.

Якщо підкислити гарячі розчини молібдатів чи вольфраматів, то з них випадають речовини складу $\text{EO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – молібдатна чи вольфраматна кислоти.

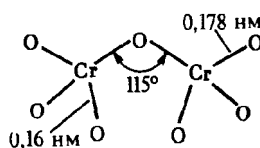
Розчинні у воді хромати, молібдати чи вольфрамати s-елементів I-ої групи, а також Mg^{2+} і Ca^{2+} . Іони CrO_4^{2-} мають жовте забарвлення, MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} – безбарвні.

Характерною особливістю Mo (VI) і W (VI) є їх здатність утворювати полімолібдатні та полівольфраматні кислоти та солі. Полікислоти Mo і W бувають двох типів:

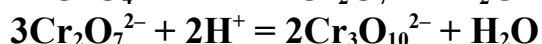
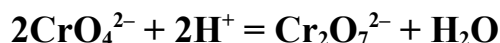
а) *ізополікислоти*: $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Доведено існування кислот складу $\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{21}$, $\text{H}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ та складніші.

б) *гетерополікислоти*: $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, $\text{H}_5[\text{B}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.

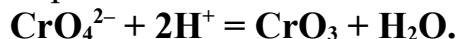
Здатність до полімеризації іона CrO_4^{2-} виражена слабше, ніж у молібдатів та вольфраматів. Однак відомі дихромати: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, трихромати: $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ і тетрахромати $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Всі вони містять аніони, утворені тетраедрами CrO_4 , наприклад, будову дихромату можна зобразити:



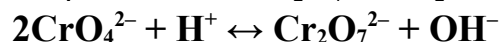
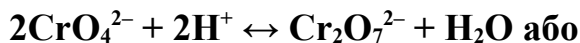
Поліхромати утворюються при дії кислот на хромати. Якщо на концентрований розчин хромату подіяти кислотою, то забарвлення спочатку стане червоно-оранжевим, потім темнішим за рахунок утворення дихроматів, трихроматів тощо:



В результаті подальшого підкислення розчину при охолодженні випадають темно-червоні кристали CrO_3 :



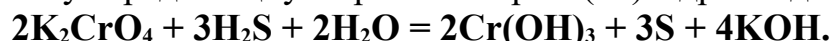
Якщо ж діяти на поліхромати лугом, то процес відбувається у зворотному напрямі і утворюється хромат. Взаємні переходи хромат \leftrightarrow дихромат можна виразити схемою:



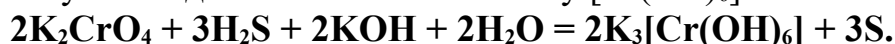
Тобто у кислому середовищі існують поліхромати, а у лужному чи нейтральному – хромати.

Сполуки хрому (VI) – сильні окисники, переходять в окисно-відновних процесах у похідні хрому (III).

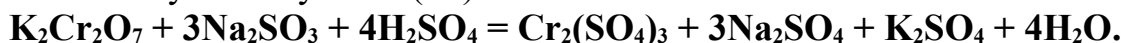
У нейтральному середовищі утворюється хром (III) гідроксид:



У лужному – похідні аніонного комплексу $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



У кислому – сполуки Cr (+3):



Найбільшу окиснювальну здатність хромати виявляють у кислому середовищі:



Окисні властивості похідних Мо (VI) і W (VI) виявляються лише при взаємодії з дуже сильними відновниками, такими як водень в момент виділення.

Вольфрамові і молібденові бронзи.

При відновленні EO_3 активними металами (K, Na) утворюються речовини, які за зовнішнім виглядом нагадують бронзи. Вони мають нестехіометричний склад: Na_nWO_3 ($0 < n \leq 1$). В залежності від складу їхнє забарвлення може змінюватись від золотисто-жовтого при $n \sim 0,9$, червоного при $n \sim 0,6$ до голубувато-фіолетового при $n \sim 0,3$. Вони хімічно надзвичайно інертні і за деякими властивостями нагадують метал: мають металічний блиск, високу електропровідність. Використовуються як друкарські фарби.

Із похідних хрому і його аналогів використовують в основному сполуки хрому. Так оксид Cr_2O_3 використовується для виготовлення фарб і як каталізатор, CrO_3 – для електролітичного одержання хрому і хромованих виробів.

Карбіди Mo_2C , MoC , W_2C , WC – надзвичайно тугоплавкі, жаростійкі та хімічно інертні, входять до складу керметів (кераміка + метал).

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 3

Елементи V групи Періодичної системи

ТЕМА 9

Загальна характеристика елементів V-ої групи.

Нітроген та його сполуки

1. Загальна характеристика p-елементів V-ої групи

p-Елементи V-ої групи – N, P, As, Sb та Bi. Згідно електронної конфігурації ns^2np^3 ці елементи можуть виявляти у сполуках ступені окиснення від -3 до $+5$.

Деякі константи наведено в таблиці:

| | N | P | As | Sb | Bi |
|-------------------------------------|-------|-------|---------------------|-------------------|---------------------|
| Ковалентний радіус, нм | 0,070 | 0,110 | 0,118 | 0,136 | 0,146 |
| умовний радіус E^{3-} , нм | 0,148 | 0,186 | 0,192 | 0,208 | 0,213 |
| Енергія іонізації, еВ | 14,53 | 10,48 | 9,81 | 8,64 | 7,29 |
| Вміст, мол.ч. % | 0,03 | 0,05 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | $1,7 \cdot 10^{-6}$ |

У ряді N–P–As–Sb–Bi розміри атомів та іонів зростають, енергії іонізації зменшуються, що свідчить про послаблення ознак неметалічності елементів і посилення металічних ознак. Нітроген та Фосфор є типовими неметалами, а Bi – металічний елемент.

Істотна різниця у властивостях, а також різноманітність та важливість сполук (по відношенню до живих систем та практичному використанню) примушують вивчати окремо N, P і підгрупу As.

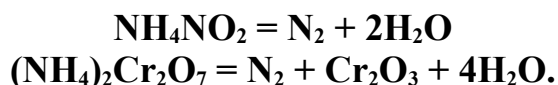
2. Нітроген. Знаходження у природі

Нітроген – типовий неметал, за електронегативністю (3,0) поступається лише Флуору та Оксигену. Як і в інших елементів 2-го періоду, у N чотири валентні орбіталі, які можуть перебувати в стані sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридизації. В останніх двох випадках можливе утворення одного чи двох π -зв'язків. Ступені окиснення N у сполуках -3 , -2 , -1 , $+1$, $+3$, $+5$, а також $+2$ і $+4$.

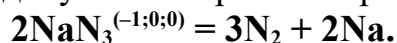
Природний N складається з двох стабільних ізотопів з масовими числами 14 і 15. Вміст в земній корі становить 0,03 мол. ч. %. Основна маса входить до складу атмосфери (78 об. %) у вигляді простої речовини. Помітна кількість N входить до складу білків, з яких побудовані живі клітини. Оскільки життєві процеси неможливі без білків, то зрозуміла і велика роль N у живій природі. Однак вчені, які у XVIII ст. виявили азот, про білки не мали уявлень і тому назвали його не життєдайним (грецьке a – немає, zoo – життя).

З мінералів промислове значення мають чилійська NaNO_3 та індійська селітри KNO_3 . З селітрою пов'язана латинська назва азоту – *nitrogenium* (*nitrum* – селітра).

У промисловості азот одержують фракційною перегонкою рідкого повітря, в лабораторії – термічним розкладом сполук, найчастіше NH_4NO_2 чи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Азот високої чистоти добувають термічним розкладом азидів:



Основна маса азоту іде на синтез амоніаку. Азот також використовують для створення інертної атмосфери.

3. Проста речовина, властивості

Електронна конфігурація молекули азоту N_2 : $(\sigma_s^{36})^2(\sigma_s^{\text{pozn}})^2(\pi_{x,y}^{36})^4(\sigma_z^{36})^2$, що відповідає потрійному зв'язку між атомами Нітрогену $\text{N} \equiv \text{N}$ ($d_{\text{NN}} = 0,1095$ нм). За рахунок цього молекула N_2 дуже міцна:



Навіть, при 3000°C ступінь дисоціації молекулярного азоту на атоми досягає лише 0,1%.

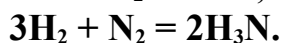
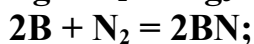
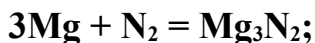
За рахунок високої міцності молекули азот хімічно малоактивний, а більшість його сполук ендотермічні. Вони малостійкі і легко розкладаються при нагріванні.

За звичайних умов азот – газ з низькими температурами плавлення (-210°C) і кипіння ($-195,8^\circ\text{C}$), погано розчинний у воді та інших розчинниках.

За звичайних умов безпосередньо взаємодіє лише з літієм з утворенням Li_3N . При активації молекул (нагрівання, дія електророзряду чи іонізаційного випромінювання) азот зазвичай виступає як окисник і лише при взаємодії з фтором чи киснем – як відновник.

4. Сполуки зі ступенем окиснення -3 . Нітриди

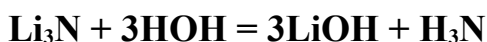
При високих температурах азот окиснює багато металів та неметалів, утворюючи *нітриди*:



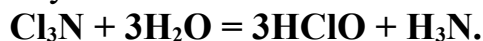
Властивості нітридів більш чи менш закономірно змінюються по періодах та групах. Наприклад, в малих періодах спостерігається перехід від основних нітридів до кислотних:

| | | | | | | |
|-------------------|--------------------------------|------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Na ₃ N | Mg ₃ N ₂ | AlN | Si ₃ N ₄ | P ₃ N ₅ | S ₄ N ₄ | Cl ₃ N |
| основний | | амфотерний | кислотний | | | |

Нітриди *s*-елементів I та II груп – кристалічні речовини. Хімічно вони досить активні, легко розкладаються водою чи розбавленими кислотами, виділяючи амоніак:



Нітриди галогенів – ендотермічні сполуки. У вільному стані виділено лише Cl₃N – оліїста рідина, що розкладається з вибухом. За хімічною природою – кислотна сполука:



Нітрид P₃N₅ – тверда біла речовина, хімічно досить стійка. В реакції вступає лише при сильному нагріванні (500–700°C).

Нітриди BN, AlN, Si₃N₄, Ge₃N₄ – тверді полімерні речовини з високими температурами плавлення (2000–3000°C). Вони чи діелектрики, чи напівпровідники.

Взаємодія основного та кислотного нітридів призводить до утворення змішаних нітридів, наприклад, Li₅GeN₃, Li₃AlN₂, Li₉WN₅:



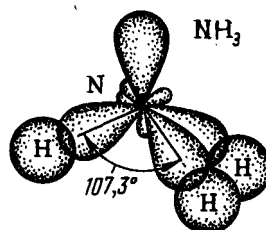
Дуже різноманітні нітриди *d*-елементів. Це кристалічні речовини змінного складу. Найчастіше зустрічаються такі складі: MN (TiN, VN, CrN) і M₂N (Nb₂N, Cr₂N, Mo₂N). Вони виявляють металічні властивості: володіють металічним блиском і електронною провідністю. Ці нітриди характеризуються високою твердістю і тугоплавкістю, яка часто перевищує тугоплавкість вихідного металу. Більшість нітридів *d*-елементів хімічно дуже стійкі: вони не руйнуються ні кислотами, ні розплавами металів, стійкі від окиснення на повітрі. Ці особливості дають можливість використовувати їх як високоміцні матеріали.

| | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| | Ti | Zr | Hf | V | Nb | Ta |
| T _{пл} , °C | 1668 | 1855 | 2220 | 1900 | 2470 | 3015 |
| | TiN | ZrN | HfN | VN | NbN | TaN |
| T _{пл} , °C | 3220 | 2950 | 2982 | 2050 | 2573 | 3090 |

5. Амоніак

Серед ковалентних нітридів найбільше значення має гідроген нітрид H₃N – амоніак. За звичайних умов це безбарвний газ з різким задушливим запахом. Молекула H₃N має форму деформованого тетраедра чи тригональної піраміди з валентним кутом < HNH = 107,3°. Згідно теорії валентних зв'язків

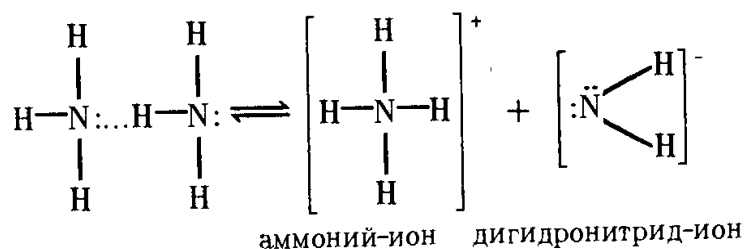
атом Нітрогену знаходиться в стані sp^3 -гібридизації. З чотирьох sp^3 -гібридних орбіталей Нітрогену три приймають участь в утворенні трьох σ -зв'язків N–H, а четверту орбіталь займає незв'язуюча електронна пара, яка чітко орієнтована у просторі:



Тому молекула H_3N – донор електронної пари і володіє високою полярністю. Полярність зв'язку N–H зумовлює між молекулами H_3N водневий зв'язок. Тому температури плавлення (-80°C) і кипіння (-36°C) амоніаку досить високі; він характеризується значною ентальпією випаровування і легко зріджується. На цьому базується його застосування в холодильних машинах. Рідкий амоніак зберігають в сталевих балонах.

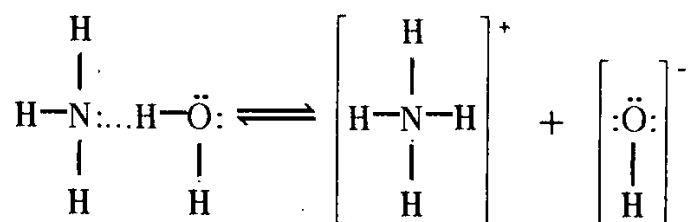
Серед сполук Гідрогену p -елементів V групи амоніак займає таке ж положення, як вода серед сполук Гідрогену p -елементів VI групи чи гідроген флуорид серед відповідних сполук p -елементів VII групи.

Власна іонізація амоніаку дуже мала, йонний добуток $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]$ становить лише $2 \cdot 10^{-33}$ (при -50°C).



Рідкий амоніак, як і вода – сильний іонізуючий розчинник. При цьому похідні NH_4^+ в рідкому амоніаку (подібно як похідні іону H_3O^+ у воді) поведуть себе як кислоти (*амоніокислоти*), а похідні NH_2^- (подібно похідним OH^-) – як *амоніоснови*. Наприклад, сильними кислотами в рідкому амоніаку є NH_4Cl , NH_4NO_3 , а основами – KNH_2 , $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$. Похідні NH_2^- називаються *амідами*, а NH^{2-} – *імідами*.

Амоніак дуже добре розчиняється у воді – при 20°C в 1 об'ємі води розчиняється 700 об'ємів NH_3 . Хороша розчинність пояснюється утворенням водневого зв'язку між молекулами H_2O і NH_3 . Оскільки молекула амоніаку – акцептор протону, то в розчині відбувається іонізація:



Водний розчин амоніаку – слабка основа, оскільки утворення іонів OH^- створює лужне середовище розчину. Але реакція відбувається незначною мірою, про що свідчить значення константи дисоціації:

$$K_0 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad pK_0 = 4,76$$

При взаємодії іонів NH_4^+ і OH^- знову утворюються молекули NH_3 і H_2O . Отже, іонної сполуки NH_4OH не існує.

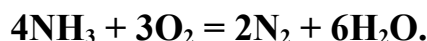
Іони NH_4^+ значно легше утворюються при взаємодії амоніаку з кислотами:



При цьому чим сильніші кислоти, тим стійкіші їхні амоніачні похідні. Наприклад, в ряді $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_4\text{I}$ термічна стійкість солей зростає. Оскільки іон NH_4^+ ($r_{\text{NH}_4^+} = 0,143$ нм) за розміром близький до іону K^+ ($r_{\text{K}} = 0,133$ нм), солі амонію за властивостями подібні до солей калію. Так, майже усі солі амонію добре розчинні і повністю дисоціюють у воді. Їх відмінність виявляється при гідролізі, оскільки утворюється гідрат амоніаку та створюється кисле середовище:

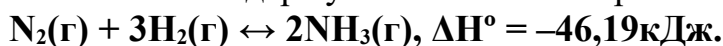


При нагріванні амоніак виявляє відновні властивості, окислюючись до вільного азоту:



Ця реакція практично необоротна ($\Delta H < 0$). На цій властивості базується використання NH_4Cl (*нашатиру*) для очистки поверхні металів при пайці.

У промисловості амоніак одержують синтезом з простих речовин:

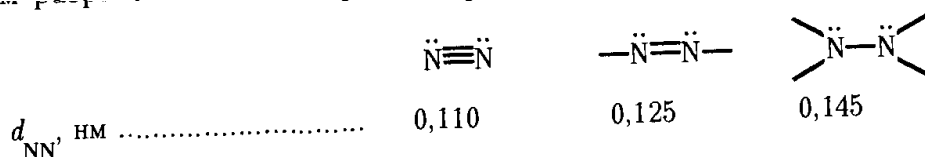


Оскільки синтез амоніаку супроводжується зменшенням ентропії, то, згідно принципу Ле Шательє, його проводять при підвищеному тиску ($10^7 - 10^8$ кПа). Для прискорення реакції використовують каталізатор – метали підгрупи Феруму. Процес проводять при $400-500^\circ\text{C}$.

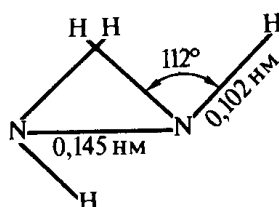
У лабораторії його одержують дією лугів на солі амонію. Основну масу амоніаку використовують для одержання нітратної кислоти і азотних добрив – рідкого амоніаку, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Водний розчин амоніаку – *амоніачна вода* – важливий реактив.

6. Сполуки у ступені окиснення –2

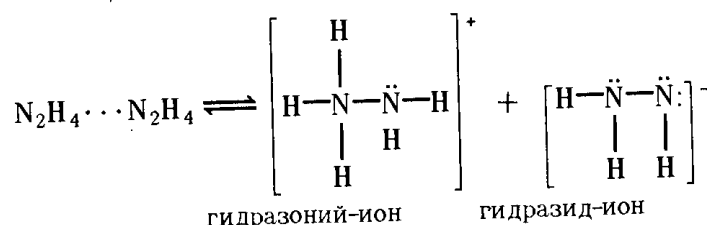
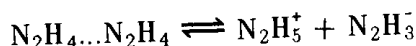
Нітроген, як і Оксиген, утворює сполуки перекисного типу – *пернітриди*. Їх можна розглядати як похідні радикалів, що утворюються при поступовому розриві зв'язків у молекулі N_2 :



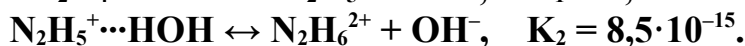
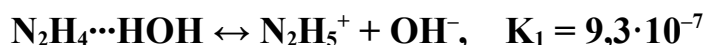
Найпростішим представником пернітридів є гідроген пернітрид N_2H_4 , який називають *гідрозином* або *диамідом*. Молекула гідрозину полярна, її структуру можна зобразити схемою:



Гідразин – безбарвна рідина ($T_{\text{пл}} = 2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 113,5^{\circ}\text{C}$), молекули якої зв'язані водневим зв'язком. Власна іонізація рідкого гідразину незначна.



Гідразин – хороший іонізуючий розчинник. З водою і спиртом зміщується у будь-яких співвідношеннях. Водні розчини його дають лужне середовище:



Оскільки гідразин є донором двох електронних пар, з кислотами утворює два ряди похідних гідразонію, наприклад, $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$, $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$, $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$.

Розчини гідразину одержують обережним окисленням амоніаку гіпохлоритом:

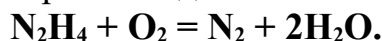


Гідразин – ендотермічна сполука. Гідразин і сполуки гідразонію значно менш стійкі, ніж амоніак і його сполуки.

Гідразин – сильний відновник:

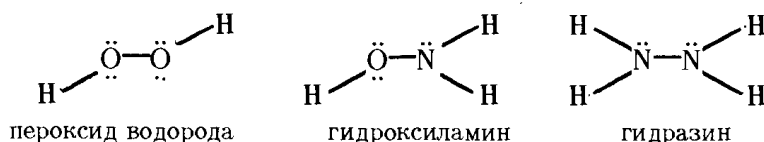


На повітрі гідразин може горіти з виділенням великої кількості тепла:



8. Сполуки з ступенем окиснення –1

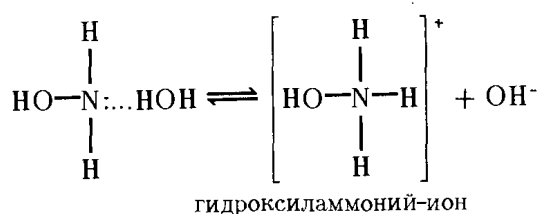
Проміжне положення між гідроген пероксидом та пернітридом (гідразином) за складом і структурою займає **гідроксиламін**:



Гідроксиламін – біла кристалічна речовина ($T_{\text{пл}} = 33^{\circ}\text{C}$), утворюється при відновленні розчину HNO_3 атомарним воднем в процесі електролізу:



NH_2OH – донор електронної пари; утворює водневі зв'язки, з водою зміщується у будь-яких співвідношеннях. Як і NH_3 і N_2H_4 , у воді NH_2OH – слабка основа:



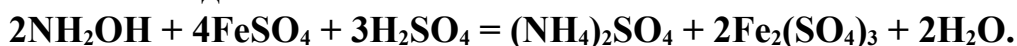
З кислотами утворює солі гідроксиламонію $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$, наприклад, $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$, $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$, $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$.

Солі гідроксиламонію – стійкі безбарвні кристалічні речовини, розчинні у воді.

У ряді $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_2\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4$ окисна здатність падає, а відновна зростає. Так, якщо для H_2O_2 найбільш характерними є окисні властивості, а для N_2H_4 – відновні, то NH_2OH у лужному середовищі є сильним відновником, а в кислому виявляє окисні властивості:



ВІДНОВНИК



ОКИСНИК

Як і гідроген пероксид, NH_2OH легко розкладається (особливо при нагріванні) по механізму диспропорціонування:



Як донори електронних пар, NH_2OH і N_2H_4 , як і NH_3 можуть бути лігандами у комплексних сполуках.

9. *Сполуки зі ступенем окиснення +3*

Для Нітрогену у ступені окиснення +3 відомі флуорид NF_3 , оксид N_2O_3 , оксогалогеніди NOHal , а також похідні іону NO_2^- .

NF_3 – безбарвний газ. Одержують окисленням амоніаку фтором. Досить стійкий до нагрівання та хімічної дії, вступає в реакції вище 100°C . У воді практично нерозчинний, гідроліз відбувається при пропусканні електричної іскри через його суміш з водяною парою.

Оксид N_2O_3 існує лише у твердому стані при низьких температурах. В рідкому та газоподібному стані дисоціює:

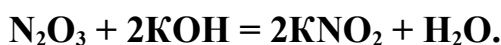


Його одержують охолодженням суміші NO_2 і NO .

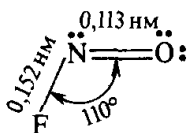
Вважається, що кристали N_2O_3 складаються з стабільної модифікації ONNO_2 і нестабільної ONONO .

Рідкий N_2O_3 інтенсивно-синього кольору, при замерзанні (-100°C) утворює кристали світло-синього кольору, температура розкладання $3,5^\circ\text{C}$.

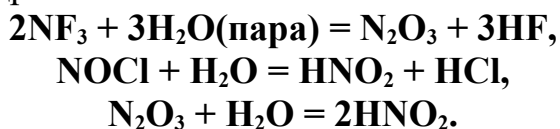
Оксид N_2O_3 – кислотний, легко поглинається лугами, утворюючи *нітрити*:



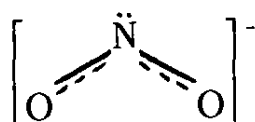
Молекули оксогалогенідів (галогеніди нітрозилу) мають кутову будову:



За звичайних умов це відносно малостійкі газоподібні сполуки. В ряді NOF–NOCl–NOBr стійкість сполук падає, а NOI одержати не вдалось. За хімічною природою флуорид, оксид та оксогалогеніди – кислотні сполуки, про що свідчить їх гідроліз:



HNO₂ відомий лише у водному розчині, який є нітритною кислотою середньої сили (K_a = 4·10⁻⁴). Нітрит-іон має кутову будову:



Нітрити металів досить стійкі, а нітрити лужних металів сублимують без розкладу.

Похідні Нітрогену (III) виявляють і відновні, і окисні властивості:



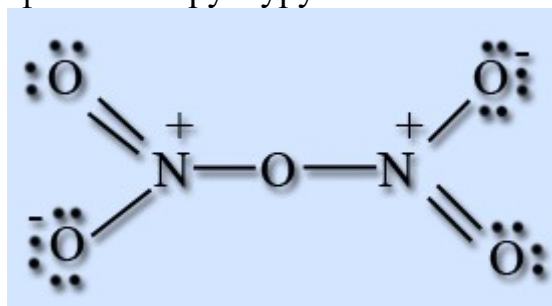
Диспропорціонують:



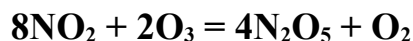
10. Сполуки зі ступенем окиснення +5

Виявляє в оксиді N₂O₅, оксонітриді NON (N₂O), диоксофлуориді NO₂F, а також в нітрат-іоні NO₃⁻ та динітридонітрат-іоні NN₂⁻ (N₃⁻).

Нітроген (V) оксид N₂O₅ – біла кристалічна речовина, утворена іонами NO₂⁺ і NO₃⁻. В газовій фазі має структуру:



Його одержують зневодненням HNO₃, наприклад, за допомогою P₂O₅ чи окисненням NO₂ озоном:



У звичайних умовах N₂O₅ поступово розкладається на NO₂ і O₂, при нагріванні вибухає:

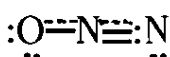


Нітроген (V) оксонітрид NON (геміоксид N₂O, «звеселяючий газ», суміш N₂O з киснем використовують для наркозу) одержується розкладом амоніачної селітри при 250°C:

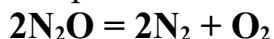


Це безбарвний газ з приємним солодкуватим запахом. Молекула має

лінійну будову:

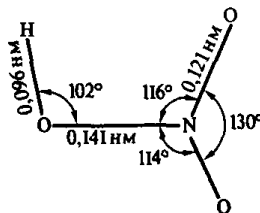


При слабкому нагріванні N_2O розкладається з виділенням кисню:



11. Нітратна кислота

Іон NO_3^- має форму плоского трикутника ($\angle ONO = 120^\circ$) з sp^2 -гібридизацією валентних орбіталей атома Нітрогену. Молекула гідроген триоксонітрату (V) HNO_3 має будову:



За звичайних умов HNO_3 – безбарвна рідина, яка кипить при $82,6^\circ C$, а при $-41,6^\circ C$ твердне в прозору кристалічну масу. На повітрі HNO_3 «димить», оскільки її пари утворюють з вологою повітря дрібні краплі туману.

З водою HNO_3 змішується в будь-яких співвідношеннях. Її розчини – сильна кислота, яка називається *нітратною*. Висококонцентрована кислота має буре забарвлення внаслідок того, що під впливом світла відбувається її розкладання з виділенням NO_2 , який має буре забарвлення:

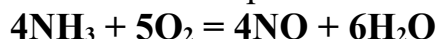


У лабораторії одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на натрій нітрат:



Промислове виробництво HNO_3 здійснюється в кілька стадій:

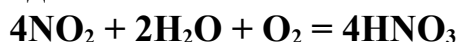
– окиснення N_2 в NO киснем повітря на платиновому каталізаторі:



– окиснення NO в NO_2 :

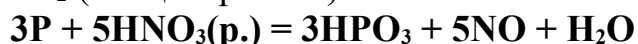


– взаємодія NO_2 з водою:



Цим способом одержують 50% розчин кислоти. Кислоту, що містить 98% HNO_3 , добувають перегонкою 50%-ного розчину HNO_3 при наявності H_2SO_4 як водовідбірного засобу. У промислових масштабах випускається розбавлена (45, 47 і 55 %-ні розчини) і концентрована (~98 %).

Нітратна кислота володіє сильно вираженими окисними властивостями. Вона руйнує тваринні і рослинні тканини, окиснює майже усі метали та неметали. Так, при взаємодії з нітратною кислотою неметалів утворюються відповідні кислоти, а кислота відновлюється, залежно від її концентрації, до NO (розведена) чи NO_2 (концентрована):



Нітратна кислота окиснює багато металів (за винятком Au , Ti , Zr , Hf , Ta , Nb , Mo , W , Re , Pt , Rh , Ir), перетворюючи їх у нітрати.

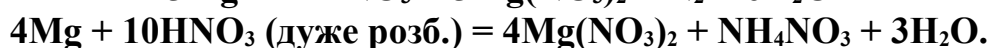
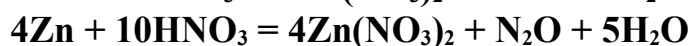
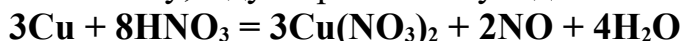
Деякі метали концентрована HNO_3 пасивує. Такі метали, як Fe , Cr , Al під дією концентрованої HNO_3 переходять у пасивний стан.

Утворення тих або інших продуктів відновлення HNO_3 залежить як від активності металу, так і від концентрації кислоти. HNO_3 може відновлюватись до NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_4NO_3 .

Концентрована HNO_3 здатна відновлюватись металами різної активності до NO_2 :



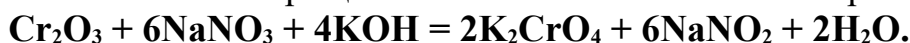
Під час взаємодії розбавленої HNO_3 з малоактивними металами виділяється нітроген (II) оксид. Активні метали можуть відновлювати HNO_3 до N_2O або до вільного азоту, а дуже розбавлену – до амоній нітрату:



Розчинність таких речовин як Si, Au, Pt, Ir, Nb, Ta, Mo, W, Zr, Hf тощо можна підвищити введенням іонів–комплексоутворювачів, якими можуть бути хлорид– та флуорид–іони. Суміш 1 об'єму HNO_3 і 3 об'ємів HCl називається *царською горілкою*.



Солі HNO_3 – нітрати, добре розчинні у воді. Розчини нітратів мають слабкі окисні властивості. Кращі властивості вони виявляють при сплавленні:



При нагріванні нітрати розкладаються. Нітрати лужних металів перетворюються у нітрити:



Нітрати менш активних металів розкладаються на оксид металу, NO_2 і кисень:

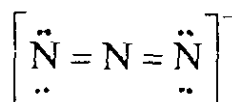


При розкладі нітратів металів, оксиди яких є нестійкими, виділяється відповідний метал:

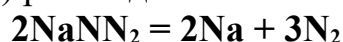


12. Азиди

Динітридонітрат (V) іон або азид–іон NN_2^- (N_3^-) відповідно до *sp*-гібридизації валентних орбіталей має лінійну будову:

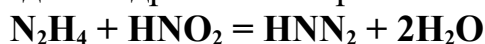


За звичайних умов HN_3 – безбарвна летка рідина з різким запахом. При ударі чи нагріванні HN_3 і ряд інших азидів розпадаються з вибухом. На цьому базується використання $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ як детонатора. Відносно стійкі іонні азиди, які при нагріванні (до 300°C) розкладаються без вибуху:

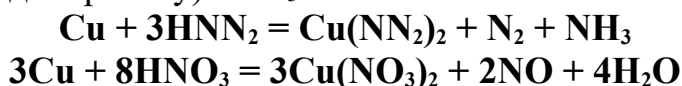


Цією реакцією користуються для одержання особливо чистого азоту. Водний розчин HN_3 – азидна кислота, за силою близька до ацетатної.

Її одержують взаємодією гідразина з нітритною кислотою:



Іон NN_2^- – окисник. За окисними властивостями HN_3 нагадує HNO_3 . Так, якщо HNO_3 при взаємодії з металами дає нітроген (II) оксид і воду, то HN_3 утворює N_2 (нітрид нітрогену) і NH_3 :



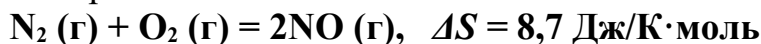
Суміш HN_3 і HCl , як і царська горілка, – сильний окисник за рахунок утвореного хлору:



13. *Сполуки Нітрогену (I), (II) і (IV)*

Нітроген (I) оксид – безбарвний газ, дуже отруйний з нудотним запахом. У лабораторії його одержують дією розбавленої нітратної кислоти на мідь, а в промисловості – окисненням амоніаку на платиновому каталізаторі.

На відміну від інших оксидів Нітрогену NO одержується прямою взаємодією простих речовин:



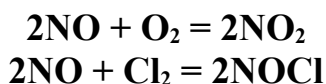
Синтез NO з простих речовин супроводжується зростанням ентропії системи. Тому відповідно до рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при відповідній температурі ΔG може стати від'ємною величиною. При цих умовах починає домінувати ентропійний фактор. Оскільки ΔS процесу незначне, то від'ємне значення ΔG досягається при високих температурах (порядку 3000°C). Для всіх інших оксидів Нітрогену при всіх температурах ΔG – величина додатна, так як ΔS процесу утворення з простих величин має від'ємне значення. Тому прямий синтез інших оксидів Нітрогену неможливий.

Молекула NO парамагнітна. Порядок зв'язку у ній 2,5. Структурну формулу можна зобразити:

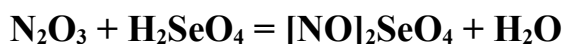


За рахунок підвищеної кратності зв'язку молекула NO досить стійка, її розклад стає помітним лише при 500°C . Найстійкіший з оксидів Нітрогену.

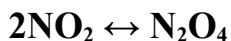
NO – хімічно активна сполука, легко відновлюється (SO_2 , Cr^{2+}) до NH_2OH і NH_3 , з воднем утворює гримучу суміш. Легко окислюється киснем, галогенами:



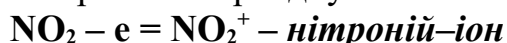
Молекула NO може втрачати непарний електрон, утворюючи **нітрозил** (нітрозоній) іон NO^+ . Похідні NO^+ -іону, наприклад, $[\text{NO}]\text{ClO}_4$, $[\text{NO}]_2\text{SeO}_4$ є солеподібні сполуки з температурами плавлення порядку $70\text{--}200^\circ\text{C}$, легко руйнуються водою. Їх можна отримати взаємодією N_2O_3 з концентрованими кислотами:

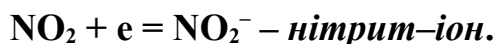


Нітроген диоксид NO_2 – газ бурого кольору, токсичний. Його молекула парамагнітна, має кутову будову. Молекули NO_2 навіть в парах димеризовані:



Молекула NO_2 може втрачати і приєднувати електрон:

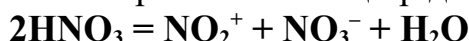




Ці перетворення визначають здатність NO_2 до диспропорціонування при взаємодії з водою чи розчинами лугів:

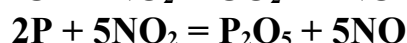
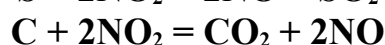
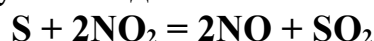


Нітроній-іон утворюється при самоіонізації рідкої HNO_3 :



З похідних нітроній-іону відомі $[\text{NO}_2]\text{ClO}_4$, нітроген (V) оксид $[\text{NO}_2]\text{NO}_3$. Солі нітронію – кристалічні речовини, хімічно дуже активні, швидко гідролізують у вологому повітрі.

Нітроген диоксид хімічно активний; в його атмосфері горять вугілля, сірка, фосфор. Пари багатьох органічних речовин з NO_2 утворюють вибухові суміші. Деякі з них як вибухові речовини надруйнівної дії під назвою «панкластити» використовувались для наповнення авіабомб.



В лабораторії одержують взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою чи термічним розкладом нітратів.

ТЕМА 10

Фосфор та його сполуки

1. Загальна характеристика, знаходження у природі, одержання

Фосфор за кількістю валентних електронів є аналогом Нітрогену. Однак як елемент 3-го періоду він суттєво відрізняється від Нітрогену – елементу 2-го періоду. У Фосфору більший розмір атома, менша енергія іонізації, більша спорідненість до електрона. Максимальне КЧ для Фосфору становить 6. На відміну від Нітрогену для Фосфору sp - та sp^2 -гібридні стани орбіталей Фосфору нестійкі.

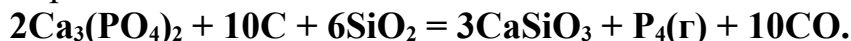
Фосфор у сполуках виявляє ступені окиснення від -3 до $+5$. Найхарактернішим є $+5$. Для Фосфору найміцнішими є зв'язки з Флуором та Оксигеном.

Фосфор належить до давно відомих елементів. Його було відкрито у 1669 році алхіміком з Гамбурга **Брандтом**, який робив досліди по одержанню філософського каменю із сечі. Для цього сечу він випарював, а сухий залишок нагрівав. Речовину, що залишалась після прожарювання, Брандт назвав фосфором, тобто носієм світла, бо вона світилась у темряві. Незабаром Роберт **Бойль** теж добув фосфор та вивчив його властивості.

Фосфор досить поширений у природі. Він є складовою частиною білків, входить до складу кісток, мозкової речовини. У птахів, крім кісток, фосфор міститься в яєчному жовтку. Фосфор – необхідний елемент і в житті рослин, у яких він накопичується в плодах і зерні.

Загальний вміст P в земній корі становить 0,05 мол.ч.%. Міститься у складі фосфатів. Найпоширеніші мінерали: фосфорит (апатит) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (є на Поділлі), фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, гідроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Для P відомий один стабільний ізотоп.

У техніці Р одержують прожарюванням апатиту з вугіллям та піском в електропечах при 1500°C:



При конденсації парів утворюється білий фосфор, який тривалим нагріванням при 280–340°C переходить у червоний. Основна маса червоного фосфору використовується в сірниковій промисловості.

2. Прості речовини, властивості

Атоми Фосфору об'єднуються в двохатомні P_2 , чотирьохатомні P_4 і полімерні $\text{P}_{2\infty}$ молекули. Молекули P_2 побудовані аналогічно молекулі азоту і існують лише вище 1000°C.

У рідкому і розчиненому стані, а також у парах при температурах нижче 1000°C стійкі чотириатомні молекули P_4 , які мають форму тетраедра. При конденсації парів утворюється **білий фосфор** ($\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$). Він має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої розміщуються молекули P_4 . **Білий фосфор** – м'яка безбарвна воскоподібна речовина. Він легкоплавкий ($T_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$), леткий, розчиняється у сірковуглеці та інших органічних розчинниках. **Білий фосфор надзвичайно отруйний!**

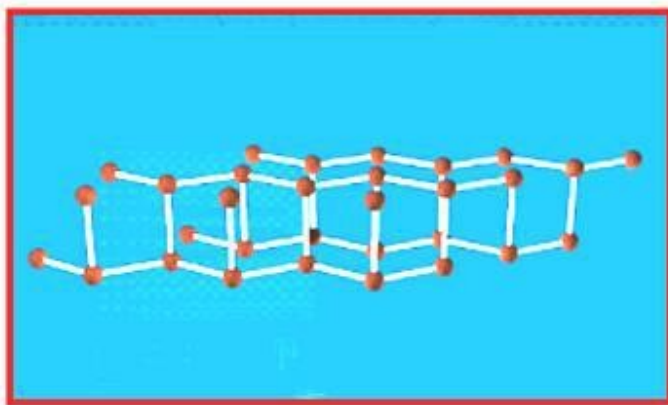
У молекулі P_4 зв'язки P–P ($d_{\text{PP}} = 0,221 \text{ нм}$, $E_{\text{PP}} = 220 \text{ кДж/моль}$) досить легко руйнуються. Цим пояснюється висока хімічна активність білого фосфору і схильність переходити при зберіганні, а особливо при нагріванні, у більш стабільні полімерні модифікації, наприклад:



За нормальних умов найстійкішим є **чорний фосфор**, але за рахунок високої енергії активації перехід інших модифікацій у чорний за звичайних умов не відбувається. Його можна одержати з білого при 200°C і $1,2 \cdot 10^{10} \text{ Па}$:



Чорний фосфор має атомно–шарувату комірку з характерним пірамідальним розміщенням зв'язків. За зовнішнім виглядом **чорний фосфор** ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$) подібний на графіт, але є напівпровідником ($\Delta E = 0,133 \text{ еВ}$).



Існує кілька форм **червоного фосфору**. Їх структури досконально не встановлені. Відомо, що вони є полімерними речовинами, які складаються з пірамідально зв'язаних атомів. Залежно від способу одержання червоний фосфор володіє різними властивостями. Наприклад, його густина змінюється в інтервалі від 2 до 2,4 г/см³, температура плавлення від 585 до 600°C, колір – від темно–коричневого до червоного і фіолетового.

Червоний і особливо чорний фосфор хімічно значно стійкіший за білий. Так, якщо білий фосфор на повітрі спалахує при 50°C, то червоний – вище 250°C, а чорний – вище 400°C. На відміну від білого фосфору, його інші модифікації не отруйні. Завдяки високій активності білий фосфор зберігають під водою і в темноті.

Фосфор виявляє відновні та окисні властивості. Він легко окиснюється киснем, галогенами, сіркою тощо. При нестачі окисника утворюються сполуки P (III) – P₂O₃, PNa₃, P₂S₃. При надлишку – сполуки P (V) – P₂O₅, PNa₅, P₂S₅. Окисна здатність фосфору виявляється при його взаємодії з металами. легко взаємодіє з кислотами–окисниками (нітратною, концентрованою сульфатною).

При нагріванні у воді і особливо у розчинах лугів фосфор диспропорціонує:



3. **Сполуки зі ступенем окиснення –3**

При нагріванні фосфор окиснює майже усі метали, утворюючи **фосфіди**. У залежності від природи металу частка того чи іншого типу зв'язку у фосфідах змінюється в широких межах. Так, фосфіди s–елементів II–ої групи складу E₃P₂ можна розглядати як йонно–ковалентні сполуки. Вони солеподібні, легко розкладаються водою чи розчинами кислот:



Фосфіди d–елементів складів MP (FeP, ZrP, NbP, CrP), MP₂, M₃P мають сірий або чорний колір, металічний блиск і електричну провідність. Хімічно малоактивні.

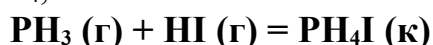
Ковалентним фосфідом є гідроген фосфід H₃P – фосфін. З воднем фосфор практично не взаємодіє, фосфін одержують при гідролізі фосфідів металів, а також при диспропорціонуванні фосфору при нагріванні в розчині лугу.

Молекула PH₃, як і NH₃, має форму тригональної піраміди (<HPH = 93,5°). Водневий зв'язок між молекулами PH₃ практично не проявляється, тому фосфін характеризується нижчими температурами плавлення (–133,8°C) і кипіння (–87,4°C), ніж амоніак.

Фосфін – надзвичайно отруйний газ з неприємним запахом, що нагадує запах гнилої риби.

Перетворення пірамідальної молекули PH₃ в тетраедричний іон PH₄⁺ повинно супроводжуватись суттєвою зміною валентного кута від 93,5° до 109,5°, тому електронно–донорні властивості PH₃ значно слабші у порівнянні з NH₃. Так, фосфін у воді розчиняється, однак сполук при цьому не утворює.

Електронно–донорні властивості фосфін виявляє лише при взаємодії з сильними кислотами HClO₄, HI:



При цьому утворюються малостійкі безбарвні кристалічні речовини – солі фосфонію. Водою вони легко розкладаються.

Аналогом гідразину є перфосфід P₂H₄ – дифосфін. Дифосфін – безбарвна рідина, утворюється одночасно з PH₃ при гідролізі фосфідів.

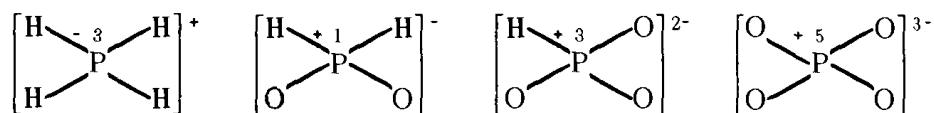
Фосфін, похідні фосфонію і дифосфін – сильні відновники. Чистий фосфін на повітрі не спалахує, але у присутності дифосфіну самозаймається. Цим пояснюються блукаючі вогні на болотах, де виділяються водневі сполуки Фосфору як продукти розкладання органічних решток без доступу повітря, спалахи над могилами на кладовищах, а також «грецький вогонь», що врятував Візантію від ворожої облоги.

Як розповідає літопис, у VII ст., коли армада суден супротивника наближалась до берегів Візантії, греки висипали в море змочене нафтою вапно і море «зайнялося».

Появу вогню при викиданні вапна в море можна пояснити наявністю в ньому кальцій фосфіду, який з водою дає фосфін та дифосфін. Зайнявшись, водневі сполуки фосфору підпалили нафту на поверхні води.

4. Сполуки фосфору (+1)

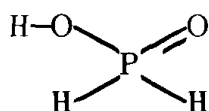
У порівнянні з PH_4^+ відносно стійкішими є іони, у яких крім атомів Гідрогену є ще атоми Оксигену, які за рахунок π -зв'язування стабілізують sp^3 -гібридний стан атома Фосфору:



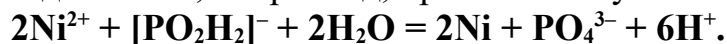
Усі ці іони мають тетраедричну будову. Ступінь окиснення фосфору у них змінюється від -3 до $+5$.

Як сполуки P (I) можна розглядати похідні іону $[\text{PO}_2\text{H}_2]^-$ – *гіпофосфіт-іону*.

Гідроген гіпофосфіт $\text{H}[\text{PO}_2\text{H}_2]$ за звичайних умов – безбарвна кристалічна речовина ($T_{\text{пл}} = 26,5^\circ\text{C}$). Водний розчин – сильна одноосновна кислота ($K_a = 7,9 \cdot 10^{-2}$).



Солі гіпофосфітної кислоти добре розчинні у воді. Як і кислота, так і її солі – сильні відновники, окиснюються до фосфатів. Гіпофосфіти застосовують як відновники, наприклад, при хімічному нікелюванні:

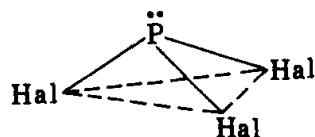


Сполуки P (I) практично не виявляють окисних властивостей, але при нагріванні вони диспропорціонують:



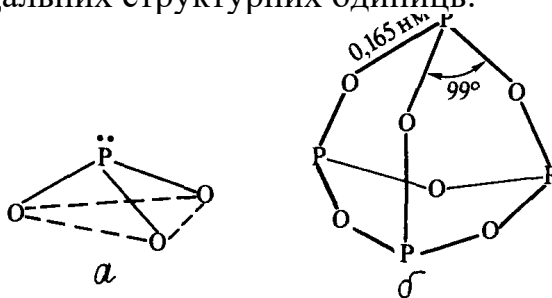
5. Сполуки фосфору (+3)

У похідних P (III) в утворенні зв'язків беруть участь три або чотири sp^3 -гібридні орбіталі атома Фосфору, що відповідає пірамідальному чи тетраедричному розташуванню зв'язків. Так, молекули *фосфор тригалогенідів* PHal_3 (як і PH_3) мають форму тригональної піраміди з атомом Фосфору у вершині.



У ряді $\text{PF}_3\text{--PCl}_3\text{--PBr}_3\text{--PI}_3$ стійкість молекул спадає. Як донори електронних пар, фосфор тригалогеніди легко вступають у донорно-акцепторну взаємодію із сполуками – акцепторами електронних пар, утворюючи аддукти: $\text{PCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$.

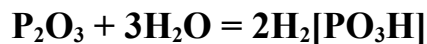
Фосфор (III) оксид P_2O_3 існує у вигляді кількох модифікацій, побудованих з пірамідальних структурних одиниць:



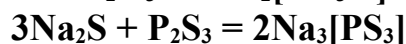
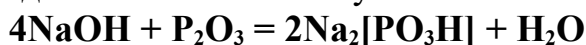
P_2O_3 має молекулярну комірку, утворену молекулами P_4O_6 . Молекула P_4O_6 складається з чотирьох пірамід PO_3 , об'єднаних через атоми Оксигену.

Ця форма легкоплавка ($T_{\text{пл}} = 23,8^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 175,4^\circ\text{C}$), незначно розчинна в сірковуглеці. Інші модифікації P_2O_3 – полімерні сполуки.

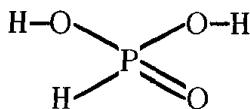
За хімічною природою бінарні сполуки P (III) – кислотні, про що свідчить їх гідроліз:



і характер взаємодії з основними сполуками:



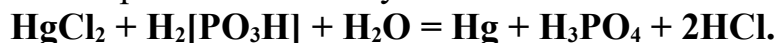
При гідролізі утворюється фосфітна кислота $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$:



При взаємодії з основними сполуками утворюються фосфіти. Більшість з них, крім фосфітів s-елементів I групи, погано розчинні у воді.

За звичайних умов $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$ – безбарвна, гігроскопічна, легко розчинна у воді тверда речовина ($T_{\text{пл}} = 74^\circ\text{C}$). У водному розчині – двоосновна кислота середньої сили ($K_a = 1,6 \cdot 10^{-3}$). Зазвичай її одержують гідролізом PCl_3 .

Сполуки P (III) – досить сильні відновники. Вони відновлюють малоактивні метали з розчинів їх сполук:



Фосфітна кислота окислюється до фосфорної галогенами, Нітроген диоксидом та іншими окисниками.

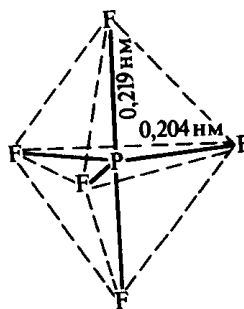
6. Сполуки фосфору (+5)

Фосфор виявляє ступінь окиснення +5 у сполуках з Галогенами, Оксигеном, Сульфуром та Нітрогеном:

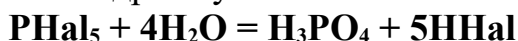
| | | | |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------|
| PHal_5 | P_2O_5 | P_2S_5 | P_3N_5 |
| PF_6^- | PO_4^{3-} | PS_4^{3-} | PN_2^- |
| POHal_3 | $\text{P}_2\text{O}_3\text{S}_2$ | PON | PNHal_2 |
| PO_2F_2^- | $\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$ | PO_2N^{2-} | — |

Для P (+5) характерні КЧ = 4 і 6, рідше 5.

Пентагалогеніди фосфору PHal_5 мають форму тригональної біпіраміди (КЧ = 5):



За звичайних умов PF_5 – газ, PCl_5 і PBr_5 – тверді речовини. Флуорид та хлорид – безбарвні, бромід – червоного чи жовтого кольору. Це типово кислотні сполуки, які легко гідролізують:



В неводних розчинах PF_5 взаємодіє з основними флуоридами:

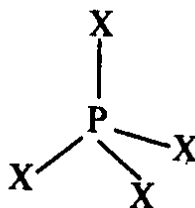


А з рідким HF – гексафлуорофосфатну кислоту:

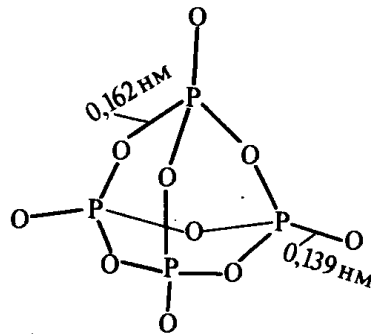


У вільному стані HPF_6 нестійка. Її водні розчини – дуже сильна кислота типу HClO_4 . Для інших галогенів сполуки типу флуорофосфатів невідомі.

Бінарні сполуки Фосфору з Оксигеном, Сульфуром та Нітрогеном полімерні. Вони побудовані з тетраедричних структурних одиниць PX_4 :



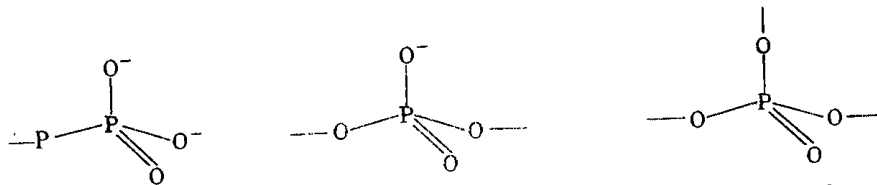
Фосфор (V) оксид P_2O_5 в пароподібному стані має склад P_4O_{10} . Молекули P_4O_{10} складаються з тетраедрів PO_4 , які зв'язані з трьома іншими через спільні атоми Оксигену:



Твердий P_2O_5 має декілька модифікацій, які відрізняються між собою характером розміщення тетраедрів PO_4 . При окисленні білого фосфору утворюється легка модифікація P_2O_5 з молекулярною кристалічною коміркою, у вузлах якої знаходяться молекули P_4O_{10} . Ця модифікація легко сублимує ($T_{\text{субл}} = 359^\circ\text{C}$), активно взаємодіє з водою. Інші модифікації полімерні – утворені нескінченними шарами тетраедрів PO_4 . Вони мають вищу температуру плавлення ($\sim 580^\circ\text{C}$), хімічно менш активні.

P_2O_5 активно взаємодіє з водою. Його одержують спалюванням фосфору. Використовують для осушування газів та рідин, наприклад, перетворювати HNO_3 в N_2O_5 , H_2SO_4 в SO_3 .

Фосфати дуже різноманітні. Велика різноманітність фосфатів пояснюється тим, що тетраедричні структурні одиниці PO_4 можуть об'єднуватись через одну, дві чи три вершини:



У першому випадку утворюється димерний оксофосфат-іон $P_2O_7^{4-}$, у другому – тетраедри утворюють ланцюги (відкриті чи замкнені), у третьому – розгалужені ланцюги.

Фосфати з відкритим ланцюгом (з 2–10 атомів P) називаються **поліфосфатами**, циклічної будови – **метафосфатами**. Фосфати з нескінченним відкритим ланцюгом – **поліметафосфатами**.

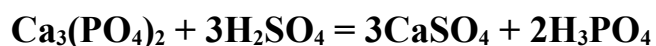
Поліфосфати мають загальну формулу $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$, наприклад, $M_4P_2O_7$ – пірофосфат (диполіфосфат), $M_5P_3O_{10}$ – триполіфосфат.

Метафосфати мають загальну формулу $[P_nO_{3n}]^{n-}$, наприклад, $M_3P_3O_9$ – триметафосфат, $M_4P_4O_{12}$ – тетраметафосфат.

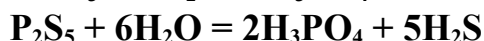
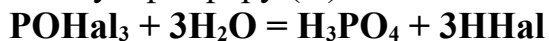
Найпростішим представником гідроген оксофосфатів є H_3PO_4 . Молекула H_3PO_4 має форму деформованого тетраедра. В твердому та рідкому стані ($T_{\text{пл}} = 42,3^\circ\text{C}$) молекули об'єднані водневими зв'язками. Цим пояснюється підвищена в'язкість концентрованих розчинів кислоти.

Усі фосфатні кислоти – тверді речовини, добре розчинні у воді. Їх розчини є кислотами середньої сили.

Ортофосфатну кислоту одержують у великих кількостях у вигляді сиропоподібного 85%-ного розчину взаємодією фосфатних мінералів з сульфатною кислотою:



або гідратацією фосфор (V) оксиду. Ортофосфорна кислота – кінцевий продукт гідролізу усіх сполук фосфору (V):



Серед фосфатів найбільше значення мають похідні аніонів PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- . З фосфатів розчинні лише деякі, зокрема, похідні Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Основна маса фосфатів застосовується як добрива. Зокрема, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – *подвійний суперфосфат*, суміш 2CaSO_4 (баласт) і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – *суперфосфат*, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – *преципітат*.

Змішані азотнофосфатні добрива: суміш $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – *амофос*; суміш амофосу з KNO_3 – *азофоска*.

Сульфід P_2S_5 як і P_2O_5 існує в кількох модифікаціях. Найпростіша складається з молекули P_4S_{10} .

Сульфідфосфати можна одержати взаємодією сульфідів металів з P_2S_5 або сплавленням металу, червоного фосфору і сірки. Розчинні сульфідфосфати поступово розкладаються водою з виділенням H_2S , переходячи при цьому спочатку в оксосульфідфосфати, а потім – в оксофосфати, наприклад:



ТЕМА 11

Підгрупа Арсену

1. Загальна характеристика елементів

As, Sb та Bi – повні електронні аналоги з конфігурацією ns^2np^3 . Ступені окиснення: –3, +3 і +5. За рахунок особливо стійкої конфігурації $6s^2$ для Bi найхарактернішим ступенем окиснення є +3. У цьому ж ряді зростають значення стійких координаційних чисел.

У ряді As–Sb–Bi зростають атомні та йонні радіуси, енергії іонізації зменшуються:

| | As | Sb | Bi |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| Атомний радіус, нм | 0,148 | 0,161 | 0,182 |
| Йонний радіус E^{+5} , нм | 0,047 | 0,062 | 0,074 |
| Енергія іонізації, еВ | 9,81 | 8,639 | 7,287 |

Це зумовлює послаблення неметалічних ознак елементів і посилення металічних.

2. Знаходження у природі, відкриття елементів

As, Sb та Bi у земній корі знаходяться у зв'язаному стані. Для As та Bi відомо по одному стабільному ізотопу $^{121}_{51}\text{As}$, $^{209}_{83}\text{Bi}$, для Sb – два: $^{121}_{51}\text{Sb}$ (57,25%) і $^{123}_{51}\text{Sb}$ (42,75%).

Вміст у земній корі цих елементів порівняно малий: 10^{-4} ат. % As, $5 \cdot 10^{-6}$ ат.% Sb і $2 \cdot 10^{-6}$ ат.% Bi. Зазвичай вони зустрічаються у вигляді сульфідних мінералів. Мінерали, що містять у своєму складі As, відомі ще з часів ранньої алхімії. Природна сполука As з S As_2S_3 має золотистий колір. Вона використовувалась алхіміками для надання неблагородним металам зовнішньої схожості з золотом. Тому цей мінерал і тепер називається *аурипігментом*. Ще As входить до складу As_4S_4 – *реальгар*; FeAsS – *арсенопірит (миш'яковий колчедан)*; FeAs_2 – *лолінгіт*; Cu_3AsS_4 – *енаргіт*. У природі Bi зустрічається у вигляді мінералу Bi_2S_3 – *бісмутин чи бісмутовий блиск*.

Вперше As і його сполуки описав алхімік *Альберт Магнус* (XII ст.). Уже в ті часи його сполуками користувались як ліками і отрутою. As_2O_3 під назвою «*білий миш'як*» і тепер використовують для боротьби з гризунами (звідси і назва – миш'як).

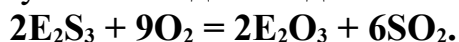
Sb та **Bi** були відкриті дещо пізніше. У земній корі Sb перебуває здебільшого у вигляді мінералу Sb_2S_3 – *антимоніту*, який має чорно-сірий колір. Ще у античні часи у деяких країнах Близького Сходу жінки користувались порошком Sb_2S_3 для підведення (сурмлення) брів. Слово «*сурма*» завезли у слов'янський світ з Туреччини запорізькі козаки.

Відомо, що ще в античні часи вмiли добувати металічний Sb. Вперше детально описав його властивості алхімік *Василь Валентин* у праці «*Тріумфальна колісниця стибію*» (XV ст.). Оскільки Sb дає легкоплавкі сплави, ним користувались для очистки золота. Валентин вважав, що, подібно до золота, за допомогою Стибію можна звільнити людський організм від шкідливих речовин, які викликають захворювання. Він спробував стибієвими препаратами лікувати хворих монахів, але замість одужання, ті помирали. Звідси пішла і назва «*антимон*».

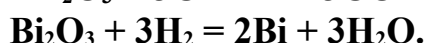
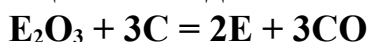
Bi був досконально вивчений хіміком *Георгіусом Агриколою* (німецький вчений, XVI ст.).

3. Добування простих речовин та використання

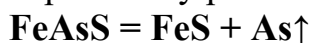
Загальний спосіб добування зводиться до випалювання сульфідних руд:



Далі – відновлення вуглецем або воднем:



As також добувають при термічному розкладі арсенопіриту чи FeAs_2 :



Арсен при цьому звірюється.

As використовують для синтезу лікарських препаратів та отрут; для синтезу напівпровідникових матеріалів (GaAs , InAs), що діють в широкому інтервалі температур.

As і Sb використовують як добавки до Pb для надання йому підвищеної твердості (кулі).

Типографський сплав: 25% Sb, 60% Pb і 15% Sn; бабіти – сплави Pb і Sn, як присадки в них – As і Sb.

З Bi виготовляють легкоплавкі сплави (сплав Вуда, $T_{\text{пл}} = 65\text{--}70^\circ\text{C}$ (50% Bi, 25 % Pb, 12,5% Sn і 12,5% Cd), застосовують в автоматичних вогнегасниках і як припої.

4. Прості речовини, властивості

У ряді N–P–As–Sb–Bi чітко прослідковується наростання металічних ознак простих речовин.

As, як і P, має кілька алотропних видозмін. При швидкому охолодженні парів (з молекул As₄) утворюється *неметалічна* модифікація – *жовтий As* ($\rho = 2 \text{ г/см}^3$), ізоморфний білому фосфору. Є менш стійкою і при освітленні чи незначному нагріванні переходить у *металічну* – *сірий As*.

Неметалічна модифікація **Sb (жовтий)** ще менш стійка за As. Для Bi неметалічна модифікація невідома.

Стійкі в звичайних умовах модифікації – сірий As, сірий (сріблясто-білий) Sb та Bi (червонуватий) мають металічний вигляд, електричну провідність, але крихкі. Вони ізоморфні, мають шарувату будову типу чорного P, у якій кожен з атомів пірамідально зв'язаний з 3-ма сусідніми.

As, Sb та Bi – повні електронні аналоги, тому спостерігається і велика подібність, і закономірна відмінність властивостей.

Елементи підгрупи As за хімічними властивостями нагадують метали. У електрохімічному ряді напруг розміщуються після H, тому в кислотах–неокисниках не розчиняються. За звичайних умов стійкі до дії повітря та води.

При взаємодії з концентрованою HNO₃:



(β -стибатна кислота $\text{HSbO}_3 \equiv \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$).

Bi пасивує концентровану HNO₃, а з розведеною дає сіль Bi (+3), тобто поводить себе як метал:



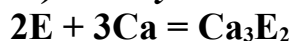
З концентрованою H₂SO₄:



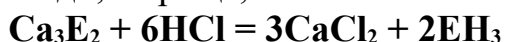
5. Сполуки зі ступенем окиснення –3

As, Sb та Bi виявляють і неметалічні властивості, які наростають від Bi до As.

При нагріванні простих речовин з активними металами утворюються *арсеніди, стибіди (антимоніди) і бісмутиди*:

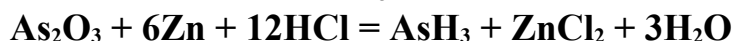


Сполуки s-елементів I-ї та II-ї груп – солеподібні, схожі на відповідні фосфіди. При дії на них води, а краще, кислот–неокисників розкладаються:



EH₃ (*арсин, стибін та бісмутин*) – газоподібні сполуки з різким запахом (AsH₃ – часнику, SbH₃ нагадує H₂S).

AsH₃, SbH₃ можна добути з галогенідів, оксидів чи оксигеновмісних солей цих елементів при дії активних металів у кислому середовищі:

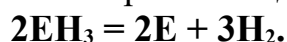


AsH₃ (меншою мірою SbH₃ і BiH₃) – дуже токсичний, належить до бойових отруйних речовин загально-отруйної дії. Оскільки Zn майже завжди

містить невеликі кількості As, небезпечно вдихати водень, що виділяється при дії кислот на Zn!

Будова молекул EH_3 аналогічна будові NH_3 і PH_3 . Але у зв'язку із зростанням розмірів електронних хмар в ряді N-P-As-Sb-Bi полярність та міцність зв'язку E-H зменшується. Оскільки для As, Sb та Bi зв'язок E-H наближається до неполярного, а незв'язуюча електронна пара просторово ненаправлена, в ряді $\text{NH}_3\text{-PH}_3\text{-AsH}_3\text{-SbH}_3\text{-BiH}_3$ електронно-донорні властивості молекул послаблюються. Тому іони $[\text{EH}_4^+]$ для Sb і Bi не існують, а AsH_4^+ виявлений лише спектроскопічно (в суміші AsH_3 і HI при низьких температурах).

Як і PH_3 , EH_3 – ендотермічні сполуки, мають малу термічну стійкість, легко розкладаються з утворенням чорного осаду з металічним блиском:



6. Сполуки з Оксигеном

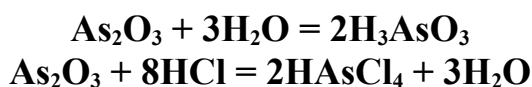
6.1. Сполуки у ступені окиснення +3

При взаємодії простих речовин при нагріванні утворюються оксиди E_2O_3 , тверді речовини.

As_2O_3 – білий миш'як, Bi_2O_3 – жовтий.

У ряді $\text{As}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ послаблюються кислотні ознаки оксидів. За хімічними властивостями As_2O_3 – кислотний, Sb_2O_3 – амфотерний, Bi_2O_3 – основний.

As_2O_3 розчиняється у воді і лугах. І, на відміну від P_2O_3 , взаємодіє з галогеноводневими кислотами:



Sb_2O_3 у воді практично не розчиняється, але взаємодіє з лугами і хлоридною кислотою:

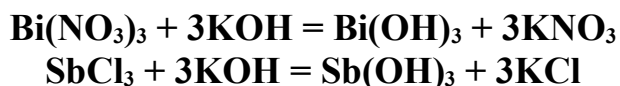


Bi_2O_3 легко взаємодіє з кислотами, у воді не розчиняється, з лугами практично не взаємодіє.

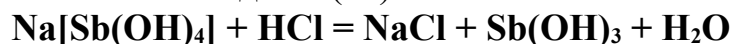
Аналогічно змінюються властивості і в ряді гідроксидів. На відміну від H_3PO_3 , гідроксиди $\text{As}(\text{OH})_3$ і $\text{Sb}(\text{OH})_3$ амфотерні; у першого переважають кислотні, у другого – основні властивості.

$\text{As}(\text{OH})_3$ у вільному стані не виділений, у водному розчині – слабка кислота. Існує у двох формах: метаарсенітна HAsO_2 і ортоарсенітна H_3AsO_3 . На відміну від H_3PO_3 , H_3AsO_3 – трьохосновна кислота.

$\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ у воді практично не розчиняються. Їх одержують у вигляді білих осадів змінного складу $\text{E}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дією лугів на катіонні похідні E (III):



або кислот на аніонні похідні E (III):

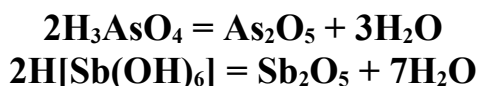


При сплавлянні E_2O_3 чи $\text{E}(\text{OH})_3$ з лугами зазвичай утворюються полімерні *метаарсеніти* і *метастибіти* (*метаантимоніти*) складу M^+EO_2 .

6.2. *Сполуки у ступені окиснення +5*

У ряді As (V) – Sb (V) – Bi (V) стійкість сполук зменшується. При цьому проявляється *вторинна періодичність*. При розгляді підгруп Br і Se було показано, що найвищий ступінь окиснення у цих підгрупах найхарактерніший для *p*-елементів 5-го періоду, тобто для I і Te. Найменш стійким він є для *p*-елементів 6-го періоду, тобто At і Po. Така ж закономірність проявляється і в підгрупі As: ступінь окиснення +5 найхарактерніший для Sb, менш – для As і нестійкий для Bi.

Тому оксиди E₂O₅ відомі лише для As і Sb. Одержують їх обережним нагріванням відповідних кислот:



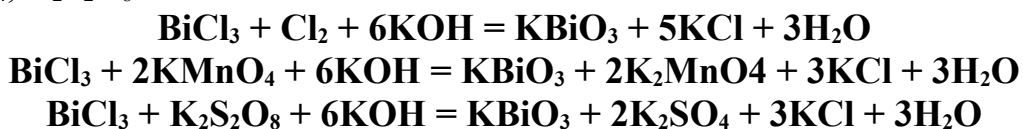
Це тверді речовини. As₂O₅ – безбарвний, Sb₂O₅ – жовтий. As₂O₅ добре розчиняється у воді, Sb₂O₅ у воді погано розчинний, краще – в лужних розчинах:



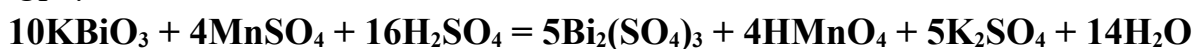
Оксиду As₂O₅, як і P₂O₅, відповідають кислоти: HAsO₃ – метаарсенатна і H₃AsO₄ – ортоарсенатна, поліметаарсенатні, поліарсенатні (As_nO_{3n+1})⁽ⁿ⁺²⁾⁻, гетерополіарсенатні.

У стибатній кислоті H[Sb(OH)₆] КЧ (Sb) = 6. Як сама кислота, так і багато її солей погано розчиняються у воді. Навіть, Na[Sb(OH)₆]. Краще розчиняється K[Sb(OH)₆], тому його розчини – реактиви для виявлення йонів Na⁺ (дрібні безбарвні кристали).

Значно важче добувають сполуки **Bi (V)**. Кислота для нього, як і оксид E₂O₅, невідомі, але відомі її солі. Вони утворюються при окисненні сполук Bi (III) в лужному середовищі сильними окисниками, такими як хлор Cl₂, KMnO₄, K₂S₂O₈:

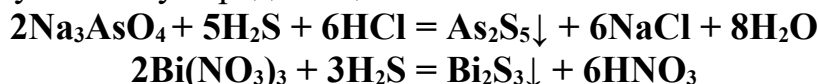


Бісмутати (V) – сильні окисники. Здатні переводити Mn⁺² → Mn⁺⁷; Cr⁺³ → Cr⁺⁶:

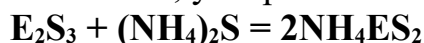


7. *Сульфіди*

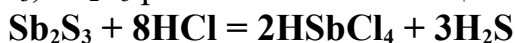
Усі елементи утворюють сульфіди складу E₂S₃, а також As₂S₅ і Sb₂S₅. Одержують безпосередньою взаємодією простих речовин або дією H₂S на розчинні солі у кислому середовищі:



Усі вони нерозчинні у воді. Сульфіди As – жовті, Sb – оранжеві, Bi – коричневі. Сульфіди As і Sb добре розчиняються у лугах і в розчинах сульфідів лужних металів та амонію, утворюючи тіосолі:



На відміну від As₂S₃, Sb₂S₃ розчиняється в концентрованій HCl:



Bi_2S_3 ($\text{DP}=1 \cdot 10^{-97}!!!$), як основний сульфід, розчиняється концентрованими гарячими H_2SO_4 і HNO_3 .

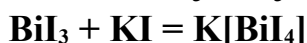
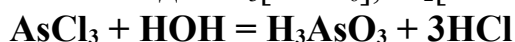
Сульфідоарсеніти та сульфідостибіти (тіоантимоніти) у твердому стані досить стійкі, однак відповідні їм кислоти розкладаються при одержанні:



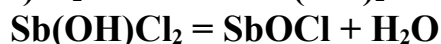
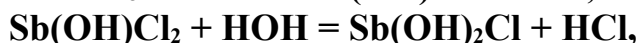
8. Галогеніди

При безпосередній взаємодії елементів підгрупи Арсену з галогенами утворюються: EHal_3 , EF_5 , AsCl_5 , SbCl_5 , AsBr_5 .

Тригалогеніди – рідини чи тверді речовини з молекулярними решітками. Галогеніди As (III), а також пентагалогеніди – кислотні сполуки, які з водою дають відповідні кислоти. Тригалогеніди з основними галогенідами утворюють комплексні солі складів $\text{M}_3[\text{EHal}_6]$, $\text{M}_2[\text{EHal}_5]$, $\text{M}[\text{EHal}_4]$:



Галогеніди Стибію та Бісмуту (III) виявляють властивості солей, які здатні гідролізувати у розчині. Гідроліз відбувається енергійно до утворення оксогалогенідів:



Катіони SbO^+ і BiO^+ називаються *стибіл* (антимоніл) та *бісмутил*. Аналогічно гідролізують і солі Бісмуту.

Сполуки As (III) легко окиснюються:



Окиснення сполук Bi (III) можливе лише сильними окисниками в сильнолужному середовищі:



Сполуки Sb, Bi і, особливо, As отруйні!

ТЕМА 12

Підгрупа Ванадію

1. Загальна характеристика елементів

До підгрупи належать елементи: V – ванадій, Nb – ніобій, Ta – тантал та Db – дубній (згідно рішення IUPAC, раніше називався Ns – нільсборій, Ha – ганій (амер.) в честь Отто Гана, Ll – жоліотій; відкритий в 1970 році в науковому місті Дубни групою Флерова шляхом бомбардування ядер ^{243}Am іонами ^{22}Ne і незалежно в США: $^{249}\text{Cf} + ^{14}\text{N} \rightarrow ^{260}\text{Db} + 4n$).

На відміну від підгрупи As в підгрупі Ванадію із зростанням атомного номера елемента ущільнюються електронні оболонки атомів. Про це свідчать зростання енергії іонізації в ряді V–Nb–Ta (6,74 – 6,88 – 7,89 еВ) та характер зміни атомних та йонних радіусів (0,134 – 0,145 – 0,146 нм). Практично однакові значення радіусів для Nb і Ta є наслідком «лантаноїдного стиску», тому Nb і Ta за властивостями подібні між собою більше, ніж з V (як і елементи VIб і VIIб підгруп).

Електронна формула елементів: $(n-1)d^3ns^2$. Ступені окиснення: 0, +2, +3, +4, +5. Для Nb і Ta, як і для інших 4d і 5d-елементів, найстійкішим є найвищий ступінь окиснення +5.

2. Поширеність у природі, відкриття, добування

V, Nb і Ta належать до рідкісних елементів не так за своїм поширенням, як через труднощі добування. Загальна поширеність у земній корі: V – $5 \cdot 10^{-3}$; Nb – $2 \cdot 10^{-4}$; Ta – $2 \cdot 10^{-5}$ ат.%. Поширеність V є більшою, ніж Cu, Zn, Pb, але його сполуки не утворюють великих родовищ; він розсіяний у силікатних та сульфідних рудах.

Найважливіші мінерали V: *ванадит* – $Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$; *патроніт* – V_2S_5 ; *сульваніт* – Cu_3VS_4 ; *алаїт* – $V_2O_3 \cdot H_2O$; *карнотит* – $KUO_2VO_4 \cdot 1,5H_2O$. Багата на V керченська залізна руда.

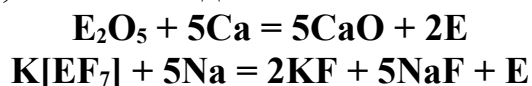
Nb і Ta завжди зустрічаються разом в складі ніобат–танталових мінералів загального складу $M^{+2}E_2O_6$ (M – Fe, Mn). Якщо переважає тантал, то мінерал $M(TaO_3)_2$ називається танталітом, якщо Nb – колумбітом $M(NbO_3)_2$.

V був винайдений учнями Берцеліуса **Фрідріхом Велером** (німецький хімік, 1828 р.) і **Нільсом Сефстремом** (шведський хімік, 1830 р.). Назву елементу дав Берцеліус на честь скандінавської богині краси Ванадіс.

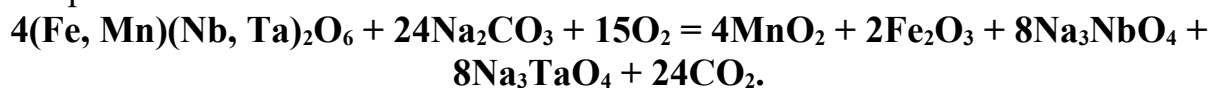
У 1802 році шведський хімік **Екеберг**, досліджуючи скандінавські мінерали, знайшов в них нову речовину, яку виділити в чистому вигляді не міг. Саме через труднощі при виділенні новий елемент назвали Тантал на честь міфічного героя, засудженого богами на вічну спрагу та голод (Ta не сполучався з водою, кислотами).

У 1844 році німецьким хіміком **Розе** при дослідженні мінералу танталіту був винайдений Ніобій. Назва походить від імені дочки Тантала – Ніобеї. (В США – колумбій, бо мінерал колумбіт названо на честь Америки, яка тоді називалась Колумбією.)

Одержують V, Nb і Ta переведенням їх природних сполук спочатку в оксиди або галогеніди, які потім відновлюють металотермією:



При переробці тантало–ніобієвої руди її спікають з содою при доступі повітря:



Далі лужний розчин Na_3EO_4 дією кислоти переводять в $E(OH)_5$ (білі осадки), які потім розчиняють в HF. Кислоти H_2TaF_7 і H_2NbOF_5 нейтралізують NH_3 , а потім амонійні солі розділяють (солі Танталу – погано розчинні).

Дуже чисті метали одержують розкладом йодидів. Для технічних цілей виплавляють ферованадій, фероніобій та феротантал.

3. Прості речовини, властивості

Прості речовини – сірі тугоплавкі метали з кубічною об'ємноцентрованою коміркою (як і Cr, Mo, W).

| | V | Nb | Ta |
|---------|------|------|------|
| Тпл, °C | 1920 | 2500 | 2014 |

Чисті метали пластичні, ковкі, але незначні домішки (O, H, N, C) погіршують пластичність, але додають їм твердості.

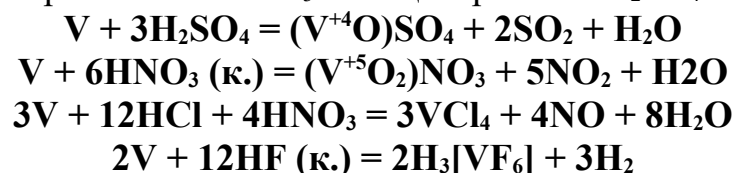
Усі метали, особливо Nb і Ta, а також і в компактному вигляді, відзначаються високою хімічною пасивністю. Це пояснюється тим, що їхня

поверхня вкрита тонкою плівкою оксиду, яка захищає Me від дії реагентів. Значно активнішими є у порошкоподібному стані; при нагріванні взаємодіють з галогенами, азотом, киснем, вугіллям, воднем.

Хімічна активність від V до Ta помітно знижується.

Кислоти–неокисники на них не діють. Газуватий HCl взаємодіє при нагріванні до 400–500°C тільки з V, утворюючи VCl₂.

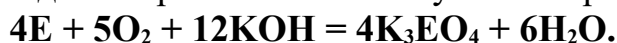
На холоді V розчиняється лише в концентрованій HF та «царській горілці», а при нагріванні – в HNO₃ і концентрованій H₂SO₄:



Nb і Ta розчиняються в суміші HF і HNO₃:



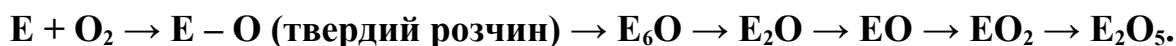
V, Nb і Ta взаємодіють при сплавленні з лугами в присутності окисників:



4. *Сполуки з металічним зв'язком*

Порошкоподібні метали адсорбують значні кількості H₂, O₂, N₂, утворюючи при цьому тверді розчини включення. При цьому неметали переходять в атомарний стан і їх електрони беруть участь у побудові *d*-зони металічного кристалу. При нагріванні розчинність неметалів зростає; разом з тим змінюється характер хімічного зв'язку і властивості сполук.

Зокрема, при утворенні оксидів відбувається поступове окиснення E киснем:



Наприклад, для Nb: Nb₆O і Nb₂O – металічні сполуки; NbO – сірого кольору, змінного складу (NbO_{0,94–1,04}) з металічним блиском та провідністю; NbO₂ – чорний, змінного складу (NbO_{1,9–2,09}), напівпровідник; Nb₂O₅ має постійний склад і електронної провідності не виявляє.

Таким чином, з ростом вмісту Оксигену поступово зменшується частка металічного зв'язку і зростає частка ковалентного, що зумовлює зміну властивостей оксидів.

Гідриди EN – крихкі металоподібні порошки сірого або чорного кольору, мають змінний склад. Хімічно стійкі, не взаємодіють ні з H₂O, ні з розбавленими кислотами.

Високу корозійну стійкість проявляють також **нітриди** (EN, Nb₂N, Ta₂N), **карбіди** (EC, E₂C), **бориди** (EB, EB₂, E₃B₄).

Між собою V, Nb і Ta як і з металами, які розміщені поблизу них в Періодичній системі (підгрупи Ti, Cr і Fe), утворюють металічні тверді розчини або інтерметалічні сполуки, наприклад, Co₃V, Fe₃V, Al₃V тощо. Інтерметалічні сполуки V і його аналогів надають сплавам цінні фізико–хімічні властивості. V підвищує міцність, в'язкість та зношуваність сталі. Nb надає сталям підвищену корозійну стійкість і жаростійкість. У зв'язку з цим основним споживачем цих металів є чорна металургія. Їх використовують при виготовленні атомних реакторів. Nb і Ta використовують для виготовлення інструментальної та конструкційної сталі.

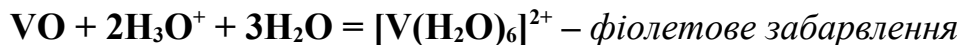
5. *Сполуки зі ступенем окиснення +2*

Із похідних, у яких елементи проявляють ступінь окиснення +2, відносно найстійкішими є сполуки Ванадію. КЧ = 6, що відповідає октаедричній будові комплексів.

Оксид VO ($\text{VO}_{0,9-1,3}$) – чорний, з металічним блиском і досить високою електричною провідністю.

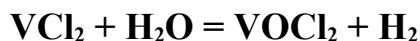
Одержують VO відновленням V_2O_5 воднем.

З водою не взаємодіє, але як основна сполука легко реагує з розведеними кислотами:



Фіолетове забарвлення мають і кристалогідрати, наприклад, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{VCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сполуки V (II) – сильні відновники, як і Cr (II). Легко окиснюються до $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – зеленого кольору. За відсутності окисників поступово розкладають воду з виділенням H_2 .



Сполуки Nb (II) і Ta (II) – кластери.

6. *Сполуки зі ступенем окиснення +3*

Сполуки V (III) аналогічні до сполук Al (III). КЧ = 6.

Оксид V_2O_3 – чорного кольору – має змінний склад $\text{VO}_{1,6-1,8}$ і кристалічну структуру типу корунду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. З лужних розчинів сполук V (III) виділяється гідроксид $\text{V}(\text{OH})_3$ – зеленого кольору, змінного складу $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

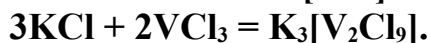
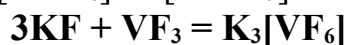
Сполуки амфотерні, з переважанням основних властивостей:



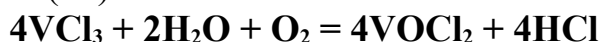
Аквакомплекси, що утворюються при цьому, як і похідні від них кристалогідрати $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{VI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мають зелене забарвлення.

Ванадієві галуни $\text{Me}^{\text{I}}\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ мають фіолетове забарвлення, але при розчиненні, за рахунок утворення аквакомплексів, набувають зеленого забарвлення.

Тригалогеніди VHal_3 – кристалічні речовини. Взаємодіють з основними галогенідами з утворенням $[\text{VHal}_6]^{3-}$ і $[\text{V}_2\text{Hal}_9]^{3-}$:



Похідні V (III) – сильні відновники; у розчинах легко окиснюються O_2 повітря до похідних V (IV):



При нагріванні диспропорціонують:



Похідні Nb (III) і Ta (III) – кластери.

7. *Сполуки зі ступенем окиснення +4*

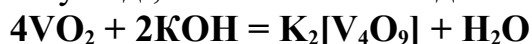
Ступінь окиснення +4 найхарактерніший для V. Сполуки V (III) легко окиснюються до похідних V (IV), навіть, молекулярним O_2 , а сполуки V (V) – відновлюються. Найстійкіші значення КЧ = 6, а також 5 і 4.

Відомі: оксид VO_2 ($\text{VO}_{1,8-2,17}$) – синього кольору; коричневий VF_4 , червоно-бура рідина VCl_4 , оксогалогеніди VOHal_2 .

VO₂ утворюється при обережному відновленні V₂O₅ воднем; VCl₄ – при окисненні V хлором або взаємодією розжареного V₂O₅ з CCl₄.

У порівнянні із сполуками V (II) і V (III) у бінарних сполук V (IV) кислотні властивості проявляються виразніше.

VO₂ не розчиняється у воді, але легко взаємодіє з лугами при нагріванні:



бурого кольору

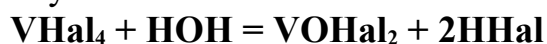
Ще краще розчиняється у кислотах. При цьому утворюються аквапохідні оксованадиду VO²⁺ світло-синього кольору:



Оксованадильна група VO²⁺ є дуже стійкою і залишається незмінною в ході різних перетворень.

Тетрагалогеніди VHal₄ з основними галогенідами не взаємодіють, але для V (IV) типовими є похідні аніонних комплексів оксованадиду, наприклад, K₂[VOF₄], (NH₄)₃[VOF₅].

VHal₄ легко гідролізують:



Для Nb і Ta відомі оксиди EO₂, галогеніди EHal₄, оксогалогеніди EOHal₂. Вважається, що в цих сполуках існує зв'язок Me – Me, тобто вони належать до кластерів.

8. *Сполуки зі ступенем окиснення +5*

У ряді V–Nb–Ta стійкість сполук зростає (про це свідчать енергії Гіббса утворення одностипних сполук).

Для V відомі лише оксид V₂O₅ і пентафлуорид VF₅, для Nb і Ta – усі інші галогеніди EHal₅, оксогалогеніди EOHal₃. Їм відповідають аніонні комплекси:

| | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| EF ₅ | EOF ₃ | E ₂ O ₅ | |
| [EF ₆] ⁻ | [EOF ₅] ²⁻ | [EO ₄] ³⁻ | [EO ₃] ⁻ |

Для V найхарактерніші КЧ = 4, 6; для Nb і Ta – 6 і 7, інколи 8. Тому для цих елементів існують комплекси: [EF₇]²⁻, [EF₈]³⁻, [NbOF₅]²⁻, [TaOF₆]³⁻.

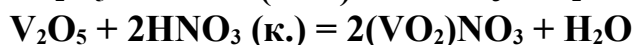
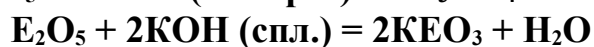
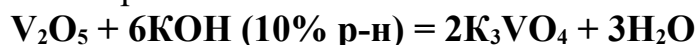
Оксиди V₂O₅ – червоний (T_{пл} = 670°C), Nb₂O₅ (T_{пл} = 1490°C), Ta₂O₅ (T_{пл} = 1870°C) – білі тугоплавкі кристалічні речовини. Сполуки мають кислотний характер.

V₂O₅ одержують термічним розкладом NH₄VO₃:



Погано розчиняється у воді, досить легко – у лугах, в кислотах – при тривалому нагріванні.

Nb₂O₅ і Ta₂O₅ хімічно неактивні, у воді, кислотах не розчиняються, з лугами реагують лише при сплавленні:



При частковому розчиненні V₂O₅ у воді утворюється декаванадатна кислота:

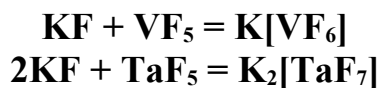


У кристалічному стані добуто: $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (*тетраванадатна*) і HVO_3 (*метаванадатна*).

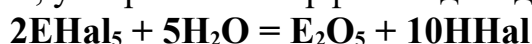
Оксованадати, оксоніобати, оксотанталати – кристалічні речовини складної та різної будови. Найпростіші за складом сполуки типу M^{+1}EO_3 і $\text{M}_3^{+1}\text{EO}_4$. Мають схильність до полімеризації.

При дії кислот на розчини оксованадатів випадають осади, що є продуктами полімеризації ванадат-іонів, аж до $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

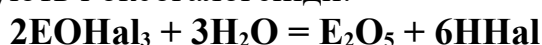
Пентагалогеніди EHal_5 мають острівну будову, тому вони легкоплавкі, хімічно активні. Взаємодіють з основними галогенідами:



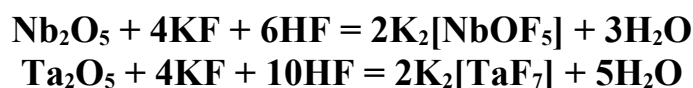
У воді гідролізують, утворюючи аморфні осади гідратованих оксидів:



Подібно гідролізують і оксогалогеніди:



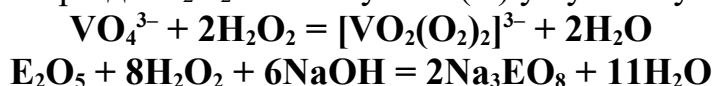
Оксиди Nb_2O_5 і Ta_2O_5 при взаємодії з водними розчинами, що містять KF і HF , утворюють аніонні комплекси:



Відповідні комплекси мають різну розчинність, на чому базується один з методів розділення Nb і Ta .

Для E (V) характерне утворення пероксокомплексів: жовтого $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$, синьо-фіолетового $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ і безбарвних $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$

Утворюються при дії H_2O_2 на сполуки E (V) у лужному середовищі:



Стійкі у твердому стані, під дією кислот розкладаються.

Похідні V (V) в кислому середовищі проявляють окисні властивості:



Для Nb (V) і Ta (V) необхідні сильні відновники і нагрівання.

Сполуки V – каталізатори (виробництво H_2SO_4), використовуються у скляній промисловості.

9. Кластерні сполуки

Для d -елементів характерні сполуки, в яких містяться угруповання з двох чи більше безпосередньо зв'язаних між собою атомів d -елементів. Такі угруповання називають *кластерами* (від англійського cluster – група, рій, гроно).

Відомі на сьогодні кластерні сполуки поділяють на два великих класи: 1) нижчі галогеніди та оксиди; 2) багатоядерні карбоніли.

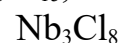
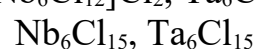
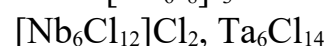
Кластери першого типу утворюються $4d$ - і $5d$ -елементами V – VII груп (Nb і Ta , Mo і W , Tc і Re). Серед галогенідів та оксидів відомі двох-, трьох- та шестиядерні комплекси.

Серед кластерів Nb і Ta найкраще вивчені галогеніди і нижчі оксиди. За рахунок особливостей структури склад галогенідів не відповідає цілочисельним ступеням окиснення елементів:

Угрупування



Приклади



Атоми Nb і Ta найчастіше об'єднуються в октаедричні та трикутні групи.

Атоми *d*-елементів в утворенні зв'язків використовують усі свої валентні електрони (Nb і Ta – 5) незалежно від ступеня окиснення. Тому прагнення до використання усіх своїх валентних електронів на утворення хімічного зв'язку у *4d*- і *5d*-елементів реалізується або за рахунок утворення сполук, у яких вони виявляють найвищий ступінь окиснення, або за рахунок утворення кластерних сполук.

Отже, перехід від металу до галогеніду не обов'язково пов'язаний з руйнуванням усіх зв'язків між атомами металу і повною заміною їх зв'язками Me–Hal. Більшість *d*-елементів характеризуються високими ентальпіями атомізації, тобто розрив зв'язків між атомами *d*-елементів потребує великих затрат енергії, яка не компенсується енергією, що виділяється при утворенні зв'язків Me–Hal у нижчих галогенідах некластерного типу.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 4.

Елементи IV групи Періодичної системи

ТЕМА 13

Елементи IV групи Періодичної системи.

Карбон. Неорганічні сполуки Карбону

1. Загальна характеристика

До *p*-елементів IV-ої групи належать: C, Si, Ge, Sn і Pb. Електронна конфігурація ns^2np^2 . Наявність 4-х електронів на зовнішньому енергетичному рівні (половина від стійкої конфігурації $8e$) накладає певні особливості: однаково віддавати чи приймати електрони, переходячи при цьому у стан (конфігурацію) інертного газу. Тому проявляють ступені окиснення від –4 до +4.

На прикладі цих елементів можна спостерігати чітку закономірність у зміні властивостей – наростання металічних зверху вниз по підгрупі C–Si–Ge–Sn–Pb: закономірне зростання ковалентних радіусів атомів, зменшення енергії іонізації, електронегативності:

| | C | Si | Ge | Sn | Pb |
|-------------|-------|-------|-------------------|-------------------|---------------------|
| радіус, нм | 0,077 | 0,117 | 0,122 | 0,140 | 0,154 |
| E, eV | 11,26 | 8,15 | 7,90 | 7,34 | 7,42 |
| χ | 2,5 | 1,74 | 2,02 | 1,72 | 1,56 |
| кларк, ат.% | 0,15 | 20 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $7 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ |

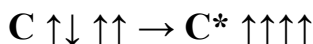
При цьому кожен з елементів відрізняється за своїми властивостями від інших значно більше, ніж, наприклад, галогени.

Як і при розгляді попередніх підгруп, найбільший стрибок у властивостях спостерігається між С і Si, що зумовлене різким зростанням радіуса атома. Наступне плавне зростання радіусів від Si до Ge, Sn до Pb зумовлене d - та f -стисками та екрануванням валентних електронів. Особливо чітко видно цей вплив на дещо аномальній зміні величин електронегативностей (від Si до Ge зростає), яка називається **вторинною періодичністю**.

2. Карбон. Загальна характеристика

Винятково важливий елемент, оскільки є основним елементом органічного світу (життя на планеті Земля карбонове).

Атом Карбону має 2 неспарені електрони, але досить легко переходить у збуджений стан з 4-ма неспареними електронами. Ступені окиснення від -4 до $+4$.



У залежності від кількості утворених σ -зв'язків атом Карбону у сполуках перебуває у станах sp^3 - (КЧ = 4, тетраedr), sp^2 - (КЧ = 3, трикутник) і sp -гібридизації (КЧ = 2, лінійна будова).

В атомі Карбону, на відміну від усіх інших елементів, крім Гідрогену, число валентних електронів відповідає числу валентних орбіталей. Це одна з основних причин великої стійкості (міцності) зв'язків С-С та здатності до утворення гомоланцюгів (**катенація** – здатність утворювати ланцюги).

3. Знаходження у природі

У природі Карбон існує у вигляді двох стабільних ізотопів ^{12}C (98,892%) і ^{13}C (1,108%). Його атомний кларк – 0,15 ат.%. Зустрічається як у вільному стані, так і у складі різних сполук. Входить до складу нафти, торфу, природного горючого газу, усіх рослинних та тваринних організмів.

З неорганічних сполук: $CaCO_3$ – *кальцит, вапняк, мармур*; $MgCO_3$ – *магнезит*; $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – *доломіт*; $FeCO_3$ – *сидерит*; а також *вуглекислий газ* – CO_2 .

Людство за добу видихає в атмосферу до 180 млн. тонн Карбону у вигляді CO_2 . У земній атмосфері його вміст 0,03 об.%. У воді озер, річок, морів та океанів його більше, ніж у повітрі. CO_2 в атмосфері та у водних басейнах є поживною речовиною для рослин, які з нього утворюють клітковину, крохмаль, жири, цукор та білки, які споживаються тваринами та людиною. Під час життєдіяльності живих організмів карбонові сполуки окиснюються і виводяться назовні у вигляді CO_2 , сечовини тощо. Після відмирання живих організмів через гниття складні органічні речовини також перетворюються в CO_2 , H_2O та інші речовини. Отже, Карбон у природі здійснює кругообіг: з атмосфери та води потрапляє в живі організми, а з відмиранням рослин і тварин – повертається знову в атмосферу у вигляді CO_2 .

4. Прості речовини. Властивості, використання

Для Карбону відомо три прості речовини: *алмаз* (sp^3), *графіт* (sp^2) і *карбін* (sp).

Алмаз – кристалічна речовина з атомною координаційною кубічною граткою. За рахунок sp^3 -гібридизації кожен атом Карбону утворює рівноцінні

міцні зв'язки направлені до вершин тетраедра. Це зумовлює надзвичайну твердість (10 за шкалою Мооса) і відсутність електронної провідності. Алмаз – діелектрик. Надзвичайно жорстка структура. $S^{\circ} = 2,4 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$.

Алмаз – один з найцікавіших мінералів, за блиском та грою барв не має собі рівних.

Алмаз в перекладі з арабської – нездоланий, непереможний. Вперше знайдено в Індії 3 тис. років до н.е., в Європі з'явився лише в XIII ст. Найбільший солітер «Кулінан» вагою 620 г. Його знайдено у 1903 році. З XVIII ст. добуто 134 т алмазів. Найбільші поклади алмазів у південній Африці. У 1955 році виявлено в Якутії, пізніше – на півдні України.

Графіт – м'яка, темно-сіра кристалічна речовина шаруватої будови з гексагональною структурою.

Атоми Карбону в графіті розташовані по правильних шестикутниках. Відстань між атомами в площині шару становить 1,415 Å; а між шарами – 3,4 Å. Через це зв'язок між атомами Карбону в одній площині міцний, а між площинами – значно слабший. sp^2 -гібридний стан зв'язків у площині дещо стабілізується нелокалізованим π -зв'язком, який виникає за участі 4-го електрона кожного атома Карбону. Делокалізація π -зв'язку в кристалі графіту поширюється на весь кристал. Цим і зумовлена електрична провідність графіту.

Карбін – чорний порошок; гексагональна комірка з вираженою ланцюговою будовою S_{∞} . Атоми Карбону перебувають у стані sp -гібридизації, що відповідає об'єднанню атомів у ланцюги: $-C\equiv C-C\equiv C-$ (**поліін**) або $=C=C=C=C=$ (**полікумулен**). Карбін – напівпровідник ($\Delta E = 1 \text{ eV}$). Вперше був синтезований в 60-х роках XX ст., пізніше виявлений в природі.

Порівняно недавно була отримана нова модифікація Карбону – **фулерен**. Молекули її складаються з 60–70 атомів, які утворюють геодезичний купол (зрізаний ікосаедр).

У 1985 році група дослідників – Роберт Керл, Херольд Крото, Річард Смолл, Хис і О'Брайен – досліджували мас-спектри парів графіту, отриманих при лазерному опроміненні твердого зразку, і виявили піки з максимальною амплітудою, що відповідають кластерам, що складаються з 60 і 70 атомів Карбону. Вони припустили, що ці піки відповідають молекулам C_{60} і C_{70} і висунули гіпотезу, що молекула C_{60} має форму зрізаного ікосаедра. Кластери Карбону отримали назву **фулеренів**, на честь американського архітектора Бакмінстера Фуллера, який застосовував для побудови геодезичних куполів п'яти- і шестикутники, які є основними структурними елементами молекулярних каркасів всіх фулеренів.

Слід зазначити, що відкриття фулеренів має свою передісторію: можливість їх існування була передбачена ще в 1971 році в Японії і теоретично обґрунтована в 1973 році в СРСР. За відкриття фулеренів Крото, Смолли і Керлу в 1996 році була присуджена Нобелівська премія з хімії. Єдиним способом отримання фулеренів є їх штучний синтез. Протягом ряду років ці сполуки інтенсивно вивчали в лабораторіях різних країн, намагаючись встановити умови їх утворення, структуру, властивості і можливі сфери застосування. Встановлено, зокрема, що фулерени в значній кількості містяться в сажі, що утворюється в дуговому розряді на графітових електродах – їх раніше просто не помічали. Фулерени хімічно стійкі. Завдяки сферичній формі молекул досить тверді.

У 2010 році Гейм та Новоселов отримали Нобелівську премію з фізики за відкриття ще однієї алотропної модифікації С – **графену**. Це 2-хмірна модифікація, утворена шаром

атомів С товщиною в 1 атом. С перебуває в sp^2 -гібридному стані. Характеризується високою механічною жорсткістю та теплопровідністю.

Співставлення теплот згоряння $C_{\text{алм}}$ (**-395,3 кДж/моль**), $C_{\text{гр}}$ (**-393,5 кДж/моль**) і $C_{\text{карб}}$ (**-360 кДж/моль**) демонструє, що найстійкішою модифікацією Карбону є карбін.

Завдяки високій енергії активації перетворення модифікацій Карбону можливі лише при певних умовах. Так, алмаз перетворюється в графіт при $T=1000-1500^\circ\text{C}$ без доступу повітря. Перехід графіту в алмаз вимагає нагрівання до $1800-2000^\circ\text{C}$ у камерах високого тиску, $p = 5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ атм.

Маючи різну будову, алотропні видозміни Карбону відрізняються і за активністю. Для графіту характерні реакції утворення кристалічних сполук, у яких зберігаються шари з шестичленних кілець. Так, при взаємодії з F_2 делокалізований π -зв'язок руйнується і виникає двохелектронний зв'язок C-F. Утворюється CF, при цьому Карбон переходить з sp^2 -гібридного стану в стан з sp^3 -гібридизацією орбіталей. При подальшому окисненні утворюється сполука CF_4 . Алмаз окиснюється F_2 при нагріванні безпосередньо в CF_4 .

При нагріванні графіту в розплаві лужного металу (Cs, Rb або K) утворюються структури включення (*інтеркаляти*) – графітиди Me^+C_8 – досить реакційно здатні речовини червоного кольору. Структури включення утворюються і при взаємодії графіту з HNO_3 , $HClO_3$, H_2SO_4 , Cl_2 тощо.

Алмаз – надтверда речовина, тому знаходить своє використання для обробки особливо твердих матеріалів, при бурових роботах, як шліфувальний матеріал, для виготовлення абразивних інструментів (кругів, надфілів тощо). В ювелірній справі – лише 18% алмазів, які видобувають щорічно, використовують на ювелірні потреби.

З *графіту* виготовляють електроди, плавильні тиглі, футеровку електролітичних ванн, змазуючий матеріал, олівці. У ядерних реакторах використовують як сповільнювач нейтронів.

Деревне та тваринне вугілля використовують абсорбент в протигазах, активоване вугілля. *Сажа* застосовується як наповнювач резини, чорний пігмент фарб, мастик, друкарська фарба тощо.

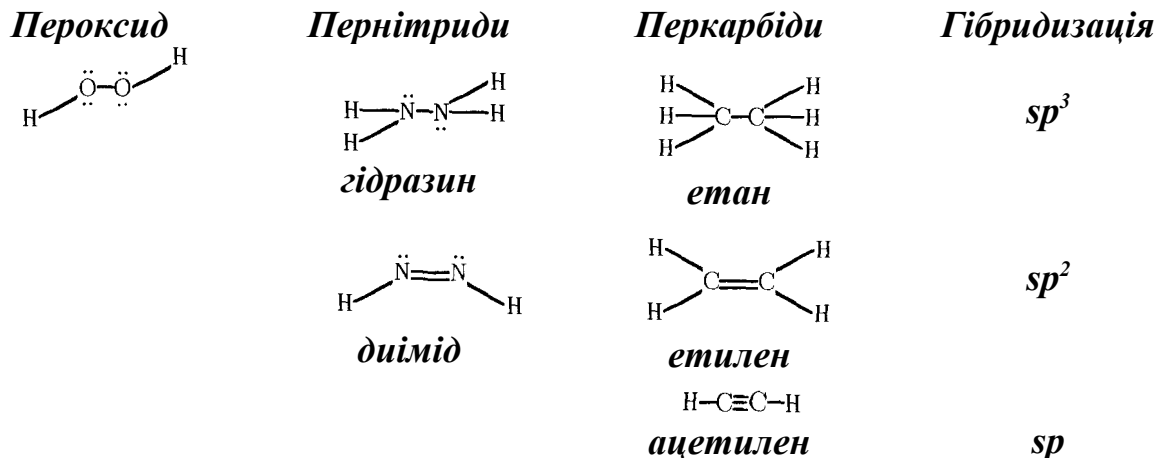
5. *Сполуки у ступені окиснення –4*

З менш електронегативними елементами, ніж сам, Карбон утворює *карбіди*. Оскільки для Карбону властиво утворювати гомоланцюги, склад більшості карбідів не відповідає ступеню окиснення –4. За типом хімічного зв'язку можна виділити ковалентні, йонно-ковалентні та металічні карбіди.

Ковалентні карбіди SiC та B_4C – полімерні речовини. Характеризуються високою твердістю. Тугоплавкі, хімічно інертні.

Як найпростіший ковалентний карбід можна розглядати CH_4 . Молекула має тетраедричну будову, з sp^3 -гібридизацією атомних орбіталей. Це безбарвний газ, без запаху. Хімічно інертний за рахунок валентного та координаційного насичення молекули. На нього не діють ні кислоти, ні луги. Легко загорається, його суміші з повітрям надзвичайно вибухонебезпечні.

За рахунок високої міцності гомоланцюгів з атомів Карбону він може утворювати *перкарбіди*, які є стійкішими і різноманітнішими, ніж пероксиди чи пернітриди:

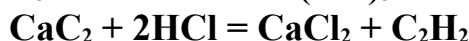
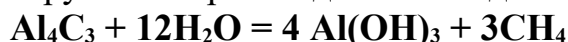


Етан, етилен, ацетилен – гази. За рахунок високої міцності зв'язків C_2H_6 ($E_{CC} = 347$), C_2H_4 ($E_{CC} = 598$) і C_2H_2 ($E_{CC} = 811$ кДж/моль) на відміну від H_2O_2 , N_2H_4 і, особливо, N_2H_2 , надзвичайно стійкі та хімічно малоактивні.

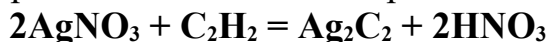
Йонно-ковалентні карбіди – кристалічні солеподібні речовини. Усі карбіди металів можна поділити на три групи:

- 1) *похідні метану* (Al_4C_3 , Be_2C) зі ступенем окиснення С –4; називаються *метаніди*;
- 2) *похідні ацетилену* ($M_2^{+1}C_2$, $M^{+2}C_2$, $M_2^{+3}(C_2)_3$) з умовним ступенем окиснення –1. Називаються *ацетиленіди*.

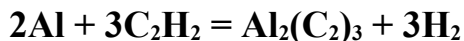
Карбіди цих двох груп легко розкладаються водою чи кислотою:



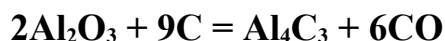
Ацетиленіди утворюються за обмінними реакціями в розчинах:



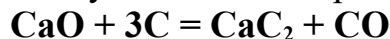
Або під час безпосередньої взаємодії C_2H_2 з деякими металами при нагріванні:



Метаніди – дією вугілля при високій температурах на відповідні оксиди чи метали:



Велике практичне значення має CaC_2 – технічна назва карбід. Його одержують нагріванням CaO з вугіллям в електропечах:



Розкладається водою з виділенням C_2H_2 (через домішки PH_3 , H_2S тощо C_2H_2 , добутий з технічного CaC_2 , має неприємний запах).

Ацетиленіди – вибухонебезпечні. Сполуки *d*-елементів I-ої і II-ої груп вибухають, навіть, у сухому стані.

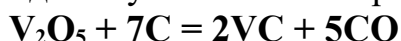
3) Карбіди перехідних металів, які не розкладаються ні водою, ні кислотами. Мають різний склад: від M_3C (Mn_3C , Fe_3C , Co_3C), M_2C (Mo_2C , W_2C), MC (TiC , VC , WC). Проявляють металічні ознаки: металічний блиск, високу електричну провідність, яка зменшується з підвищенням температури.

Карбіди MC і M_2C – дуже міцні, вогнетривкі, тугоплавкі, корозійностійкі. Зазвичай мають температури плавлення вищі, ніж у відповідного металу:

| | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|----------------------|------------------|
| | Ti | Zr | Hf | V | Nb | Ta | Mo | W |
| Тпл, °С | 1668 | 1852 | 2200 | 1919 | 2460 | 3000 | 2620 | 3380 |
| | TiC | ZrC | HfC | VC | NbC | TaC | Mo ₂ C | W ₂ C |
| Тпл, °С | 3150 | 3580 | 3670 | 2800 | 3500 | 3880 | 2690 | 2800 |

Карбіди складу M_3C термічно і хімічно менш стійкі. Вони розкладаються розбавленими кислотами з виділенням суміші вуглеводнів.

Карбіди одержують прокалюванням при високих температурах суміші порошків металів чи їх оксидів з вугіллям в електричних печах:



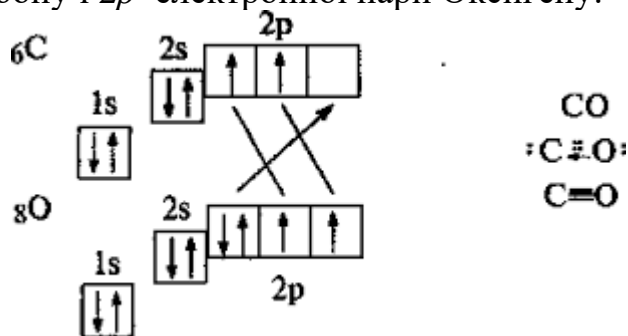
Карбіди *d*-елементів входять до складу чавунів та сталей, надаючи їм твердості, зносостійкості. На основі карбідів W, Ti, Ta виготовляють надтверді, тугоплавкі сплави. Сплав, що містить 20% HfC і 80% TaC – найтугоплавкіший – $T_{пл} = 4400^\circ C$.

6. *Сполуки зі ступенем окиснення +2*

До сполук зі ступенем окиснення атома Карбону +2 належать: CO, CS, HCN.

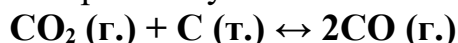
CO

У молекулі CO, як і ізоелектронній молекулі N_2 , є потрійний зв'язок. Згідно методу ВЗ два зв'язки утворені за рахунок спарювання *2p*-електронів атомів C і O, третій – за донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільної орбіталі атома Карбону і *2p*-електронної пари Оксигену:



За рахунок існування потрійного зв'язку молекула CO характеризується дуже високою енергією дисоціації (1069 кДж/моль) і малою між'ядерною відстанню (0,1128 нм). Тому за звичайних умов CO хімічно досить інертний; надзвичайно отруйний, погано розчиняється у воді (2,5 об'ємів на 100 об'ємів H_2O при $20^\circ C$).

Утворюється при згорянні C чи його сполук при недостатчі кисню, а також при взаємодії CO_2 з розжареним вугіллям:

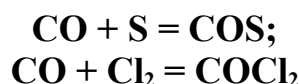


Реакція оборотна. Її протікання вправо визначає ентропійний фактор, вліво – ентальпійний. Нижче $400^\circ C$ рівновага зміщена в бік утворення CO_2 , вище $1000^\circ C$ – до CO.

При нагріванні CO виявляє відновні властивості, що широко використовуються в пірометалургії.

При $700^\circ C$ згоряє синім полум'ям з виділенням великої кількості тепла.

При нагріванні окиснюється сіркою, при освітленні чи в присутності каталізатора взаємодіє з хлором:

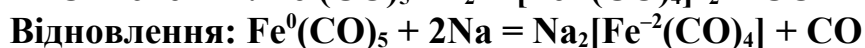
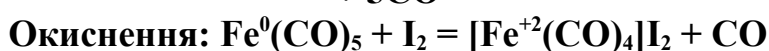
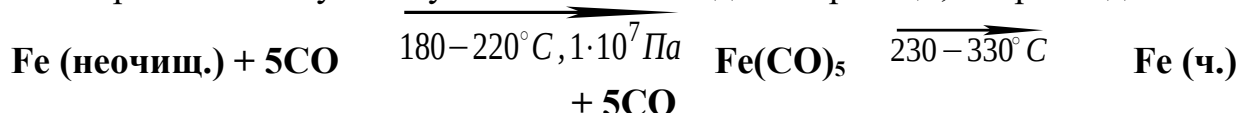


CO проявляє високу схильність до комплексоутворення як ліганд. Серед такого типу сполук теоретичний та практичний інтерес становлять карбоніли *d*-елементів. При цьому за рахунок незв'язуючої електронної пари молекула CO проявляє σ -донорні властивості, а за рахунок вільної π^* -орбіталі – акцепторні.

Карбоніли *d*-елементів – рідини або тверді речовини, отруйні. Використовують їх для одержання дуже чистих металів при їх термічному розкладі. Одержують їх при безпосередній взаємодії металів з CO при нагріванні та підвищеному тиску.

Карбоніли бувають одно-, двох- чи поліядерними. **Одноядерні карбоніли** утворюють *d*-елементи з **парним числом валентних електронів**. Кількість приєднаних молекул CO відповідає кількості вакантних орбіталей: Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, Ni(CO)₄. Якщо **непарна кількість електронів** у атома елемента, то утворюються **біядерні карбоніли**, у яких атоми металу зв'язані між собою: Mn₂(CO)₁₀, Co₂(CO)₈. Формальний ступінь окиснення металу = 0.

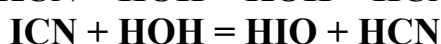
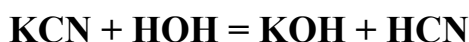
Карбоніли можуть вступати в окисно-відновні реакції, наприклад:



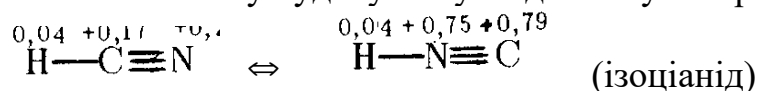
Похідні CN⁻

Будова іону CN⁻ аналогічна ізоелектронній молекулі CO. Зобразити її можна таким чином: [:C ≡ N:]⁻.

За хімічною природою ціаніди бувають основними та кислотними, про що свідчить їх гідроліз:

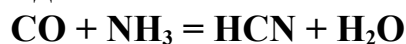


Молекула HCN має лінійну будову. Існує в двох таутомерних формах:



Молекула HCN дуже полярна, за рахунок водневих зв'язків асоціюється в безбарвну рідину. З водою змішується у будь-яких пропорціях. Водний розчин – дуже слабка кислота ($K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$), називається **синильною**. HCN – **сильна неорганічна отрута!**

У техніці одержують нагріванням суміші CO і NH₃ (500°C) при наявності каталізатора (ThO₂, CeO₂) під тиском:



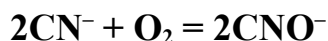
Каталітичним окисненням CH₄ в суміші з NH₃ і O₂ при 850–900°C:



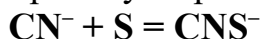
або взаємодією розжареного вугілля в атмосфері водню та азоту за температури електричної дуги >1800 °C:



Як і всі сполуки С (+2) ціаніди виявляють відновні властивості. При нагріванні їх розчинів окиснюються киснем повітря до ціанатів:



При кип'ятінні розчинів з сіркою утворюються тіоціанати (роданіди):

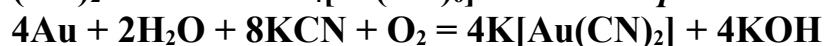


Ціаніди одержують відновленням вугіллям карбонатів при нагріванні:

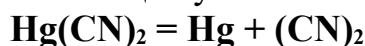


HCN використовують в органічному синтезі, NaCN і KCN – для добування золота та отримання комплексних ціанідів.

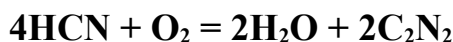
Іон CN^- – дуже активний комплексоутворювач, здатний утворювати стійкі комплекси Cd, Zn, Ag, Cu, Hg, Fe, Cr, Mn тощо. Багато ціанідів *d*-елементів у воді нерозчинні, але добре розчиняються в присутності основних ціанідів:



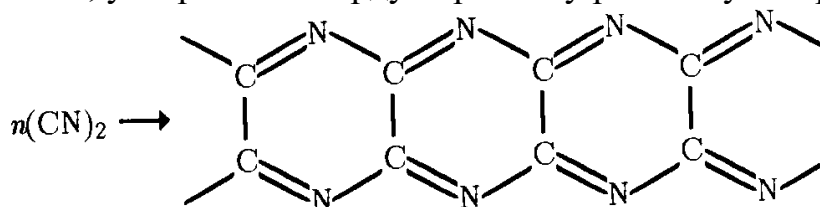
Ціаніди малоактивних металів (AgCN , $\text{Hg}(\text{CN})_2$) при нагріванні до 350–450°C розкладаються з виділенням ціану:



Ціан ще одержується при окисненні HCN киснем повітря (каталізатор Ag):



Ціан (диціан) – безбарвний газ, дуже отруйний з запахом мигдалю. При охолодженні до -20°C переходить у рідину. Під час зберігання легко полімеризується, утворюючи тверду коричневу речовину – параціан:



Ціан – дуже реакційно здатний. Легко окиснюється киснем повітря, даючи при цьому дуже гаряче полум'я з температурою 4780°C .

Ціан можна назвати *псевдогалогеном*, оскільки в деяких реакціях він поводить себе як галоген:



Як і галогени диспропорціонує:



Може бути відновником:



Хлорціан – кислотна сполука, про що свідчить взаємодія з лугами:



7. Сполуки зі ступенем окиснення +4

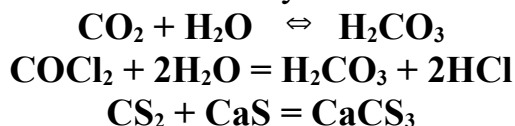
Ступінь окиснення +4 Карбон виявляє у сполуках з більш електронегативними елементами: Hal, S, O, N:

| $C\text{Hal}_4$ | COHal_2 | CO_2 | COS | CS_2 | CSHal_2 |
|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------|
| – | – | CO_3^{2-} | COS_2^{2-} | CS_3^{2-} | – |

Залежно від стану гібридизації атому Карбону молекули галогенідів мають тетраедричну; CO_2 і CS_2 – лінійну; оксо– і тіогалогеніди – трикутну будову.

За звичайних умов: гази – CF_4 , CO_2 , COS , COCl_2 , рідини – CCl_4 , CS_2 або легкоплавкі тверді речовини – CBr_4 , Cl_4 .

За хімічною природою сполуки C(IV) – кислотні, про що свідчить їх гідроліз або взаємодія з основними сполуками:



Тетрагалогеніди існують з усіма галогенами. У ряді CF_4 – CCl_4 – CBr_4 – Cl_4 стійкість падає, але наростає хімічна активність. У воді практично не розчиняються, лугами і кислотами не розкладаються, розчиняються в органічних розчинниках.

Практичне значення має CCl_4 (карбон тетрахлорид або тетрахлорметан) як негорючий розчинник органічних речовин, а також рідина для вогнегасників.

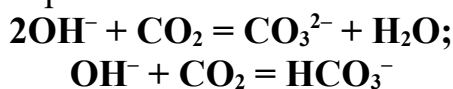
Змішаний флуорид–хлорид CCl_2F_2 – фреон – застосовується як холодоагент в холодильниках.

CO_2 – вуглекислий газ, під тиском > 5 атм переходить у твердий стан, використовують як сухий лід, що сублимує при $-78,5^\circ\text{C}$ (ним можна заморозити гуму, ртуть тощо).

CO_2 погано розчиняється у воді (при 15°C 1 об'єм в 100 об'ємах H_2O). Деяка частина CO_2 при цьому взаємодіє з водою:

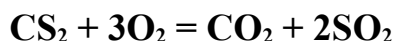


Добре поглинається лугами; при цьому утворюється карбонат, а при надлишку CO_2 – гідрогенкарбонат:

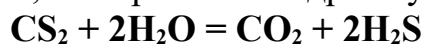


Використовується у виробництві соди, для гасіння пожеж, у приготуванні мінеральної води і як інертна атмосфера.

CS_2 (дисульфід) – летка рідина. Утворюється взаємодією парів сірки з розжареним вугіллям. Легко самозаймається на повітрі при незначному нагріванні:

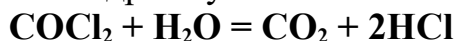


У воді не розчиняється, але при 150°C гідролізує:



Добрий розчинник органічних речовин, фосфору, сірки, йоду. Використовують у виробництві віскозного шовку і для боротьби з шкідниками сільськогосподарства. Отруйний!

COHal_2 – оксогалогеніди. Відомі COF_2 , COCl_2 і COBr_2 . Більш реакційно здатні, ніж галогеніди. Легко гідролізують:



COCl_2 – фосген, отруйний газ з запахом гнилих яблук. Використовується в органічному синтезі.

Аніонні комплекси С (IV): CO_3^{2-} – карбонат-іон, CS_3^{2-} – тіокарбонат-іон або сульфідокарбонат, CN_2^{2-} – нітридокарбонат-іон.

Оксокарбонати утворюються при взаємодії CO_2 з розчинами лугів або обмінними реакціями. Розчинні лише карбонати Натрію та елементів підгрупи Калію.

Нерозчинні карбонати поглинають CO_2 в присутності води, утворюючи розчинні гідрогенкарбонати:

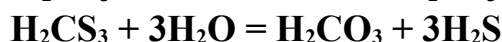
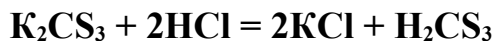


H_2CO_3 існує лише в розведених розчинах. У водному розчині більша частина розчиненого CO_2 знаходиться в гідратованому стані $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і лише частина – H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Кислота середньої сили ($K_{d1} = 1,3 \cdot 10^{-4}$, $K_{d2} = 5 \cdot 10^{-11}$).

Тіокарбонати одержують взаємодією CS_2 з основними сульфідами:

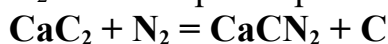


H_2CS_3 – оліїста рідина. Водний розчин – слабка кислота, розкладається водою:

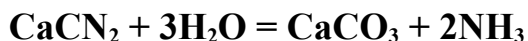


Відомі змішані оксотіокарбонати: $[\text{COS}_2]^{2-}$, $[\text{CO}_2\text{S}]^{2-}$.

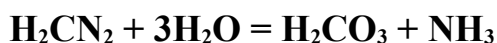
З **нітридокарбонатів** важливе значення має CaCN_2 – **кальцій ціанамід**. Одержують окисненням CaC_2 азотом при нагріванні:



Використовують як добриво, для одержання NH_3 та інших нітропохідних С:



H_2CN_2 – динітридокарбонат або ціанамід – безбарвні кристали, добре розчинні у воді, спирті, ефірі. Проявляє властивості слабкої кислоти. У воді гідролізує:

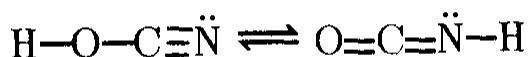


Існують різні нітридокарбонати Гідрогену, які можна розглядати як похідні H_2CO_3 , в якій групи OH^- і O^{2-} заміщені на групи NH_2^- і NH^{2-} :

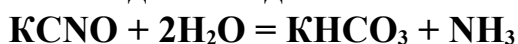


sp-гібридному стану атома Карбону, окрім CN_2^{2-} , відповідають аніони CON^- і CSN^- – ціанати і тіоціанати (роданіди, родан – грецькою – рожевий).

HCNO – у водному розчині кислота середньої сили ($K_a = 1,2 \cdot 10^{-4}$). Існує у вигляді таутомерних форм:



Ціанати розкладаються водою з виділенням амоніаку:



HCNS – безбарвна, нестійка оліїста рідина. З водою змішується у будь-яких співвідношеннях, утворюючи сильну (типу HCl) кислоту. Роданіди використовують при фарбуванні тканин. NH_4CNS – реактив на іони Fe^{3+} .

Іони CNS^- і CNO^- відіграють роль лігандів в комплексних сполуках. CNS^- і CNO^- – монодентатні ліганди; CO_3^{2-} – як монодентатний, так і бідентатний ліганд, наприклад, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$.

ТЕМА 14

Силіцій та його сполуки

1. Загальна характеристика

За кількістю валентних електронів Si є аналогом C. Але Силіцій має більший розмір атома, меншу енергію іонізації, тому Силіцій – за структурою і властивостями однопірих сполук – суттєво відрізняється від Карбону. Як і для інших елементів 3-го періоду, $p_\pi-p_\pi$ зв'язування для Силіцію не характерне, тому, на відміну від Карбону, sp - і sp^2 -гібридні стани для Si нестійкі.

Згідно іншої точки зору, відмінність властивостей Si і C пояснюється наявністю у атома Si $3d$ -орбіталей.

2. Знаходження у природі

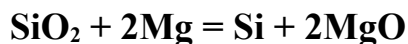
Природний Si складається з 3-х стабільних ізотопів: ^{28}Si (92,97%), ^{29}Si (4,68%) і ^{30}Si (3,05%). Після Оксигену є найпоширенішим елементом земної кори (~28 мас. % або 17 ат.%) і становить основу мінерального світу, так само, як Карбон – органічного.

Перебуває у зв'язаному стані у вигляді сполук з Оксигеном – SiO_2 та різних силікатів. SiO_2 – кварц, гірський криштал, граніт, пісок, яшма, агат, опал, кремін тощо.

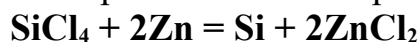
3. Проста речовина. Одержання, застосування

Відповідно з типом гібридизації валентних орбіталей (sp^3) для Силіцію найстійкішою є алмазоподібна (кубічна) модифікація. Вона тугоплавка ($T_{\text{пл}} = 1415^\circ\text{C}$), дуже тверда, має темно-сірий колір і металічний вигляд. Si – напівпровідник ($\Delta E = 1,12$ eV). Гексагональна (графітоподібна) модифікація Si нестійка.

Si технічної чистоти (95–98%) одержують, відновлюючи кварц коксом, магнієм чи алюмінієм в електропечах. При цьому утворюється коричневий порошок сильно забруднений домішками, який перекристалізацією переводять у кристалічний стан.



Для напівпровідникової техніки Si особливої чистоти одержують відновленням SiCl_4 парами Zn при високій температурі:



Або термічним розкладом SiH_4 чи SiI_4 :



Додатково очищують методом зонної плавки.

Споживачем Si є напівпровідникова техніка: випрямлячі змінного струму, фотоелементи, сонячні батареї, які успішно використовуються на

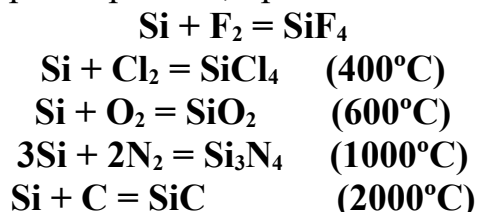
штучних супутниках Землі. Монокристали Si служать матрицею для виготовлення інтегральних схем у мікроелектроніці.

Окрім напівпровідникової техніки, Si використовується в металургії для розкислення сталей і надання їм підвищеної корозійної стійкості. Сплав Si з Fe – феросиліцій – стійкий до дії кислот, використовується для виготовлення кислотостійких виробів.

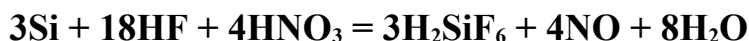
4. Хімічні властивості

Так як Si знаходиться в III-му періоді (максимально можлива валентність = 9), КЧ = 4 і 6 (sp^3d^2).

За звичайних умов – досить інертний. З простими речовинами, окрім фтору, взаємодіє лише при нагріванні, проявляючи відновні властивості:



У кислотах–неокисниках пасивується, розчиняється лише в суміші HF + HNO₃:



Енергійно розчиняється в лугах:



З водою не реагує, але аморфний силіцій взаємодіє з водяною парою:

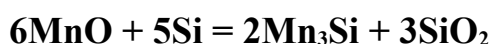


Окисні властивості проявляє лише по відношенню до деяких металів:



5. Сполуки зі ступенем окиснення –4

При нагріванні суміші оксидів металів із силіцієм утворюються силіциди:



За структурою і властивостями силіциди відрізняються від карбідів. Більшість з них має склад, що не відповідає цілочисельним ступеням окиснення металів. Силіциди лужних (Me^ISi , Me^I_3Si) і лужно–земельних металів (Me^{II}Si , $\text{Me}^{II}\text{Si}_2$, $\text{Me}^{II}_2\text{Si}$) – більш–менш легко розкладаються водою і кислотами. Силіциди з великим вмістом Si – стійкі до дії кислот і лугів. Силіциди Ca₂Si, CaSi, CaSi₂ – напівпровідники. Силіциди d– і f–елементів володіють металічною провідністю, високою твердістю, тугоплавкі.

6. Сполуки зі ступенем окиснення +4

| | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----|------------------|
| SiHal ₄ | SiO ₂ | SiS ₂ | Si ₃ N ₄ | SiC | SiH ₄ |
| [SiF ₆] ²⁻ | [SiO ₃] ²⁻ | [SiS ₃] ²⁻ | [SiN ₂] ²⁻ | – | – |

Як видно, стійкому КЧ = 4 відповідає структурна одиниця SiX₄, у якій атоми X розміщені по вершинах тетраедра.

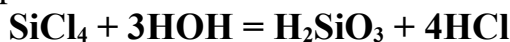
Із бінарних сполук Si (IV) мономерними є лише SiHal₄ і SiH₄, інші сполуки полімерні.

Аніонні комплекси, що відповідають бінарним сполукам, також полімерні і побудовані тетраедричними структурними одиницями SiX₄.

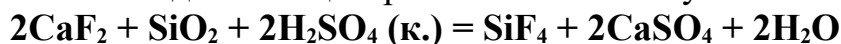
За хімічною природою бінарні сполуки Si (IV) – кислотні. Так, більшість з них взаємодіє з лугами (розчинами і, особливо, при сплавленні) і з основними сполуками:



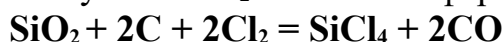
При гідролізі утворюють кислоти:



Галогеніди SiHal₄ можна одержати при безпосередній взаємодії простих речовин. Або ж: SiF₄ – дією концентрованої H₂SO₄ на суміш SiO₂ і CaF₂:

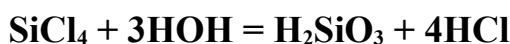


SiCl₄ – при нагріванні суміші SiO₂ з C в атмосфері Cl₂:

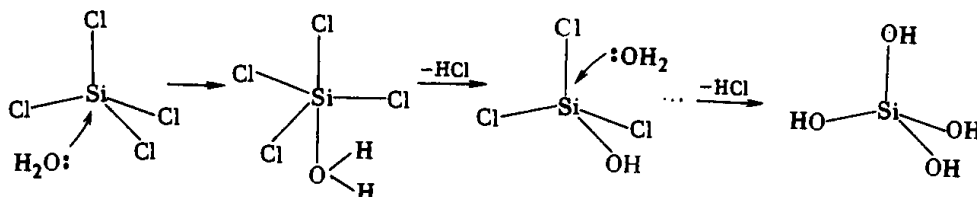


За звичайних умов: SiF₄ – газ, SiCl₄, SiBr₄ – рідини, SiI₄ – тверда речовина.

Гідролізують:

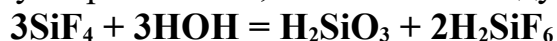


Гідроліз відбувається за асоціативним механізмом – за рахунок послідовного приєднання молекул H₂O і відщеплення HCl – аж до утворення Si(OH)₄:



Молекули Si(OH)₄ далі полімеризуються з утворенням H₂SiO₃. За рахунок гідролізу тетрагалогеніди Силіцію димлять у вологому повітрі.

SiF₄ при гідролізі утворює H₂SiF₆, оскільки SiF₆²⁻ дуже стійкий:



H₂SiF₆ у вільному стані не виділений, у водному розчині – сильна кислота (як H₂SO₄).

SiF₄ взаємодіє з основними флуоридами:



Флуоросилікати можна одержати дією HF на суміш кремнезему і відповідного флуориду:



Більшість з них розчинна у воді. Погано розчинні похідні лужних металів, окрім Li, і Ва. Na₂SiF₆ використовують для фторування води, як інсектицид. SiF₄ і його солі отруйні!

Гібриди Силіцію – силани – насиченого ряду нагадують насичені вуглеводні. Загальна формула Si_nH_{2n+2}, n=1÷6. Тут спостерігається утворення гомоланцюгів –Si–Si–. Як і вуглеводні, SiH₄, Si₂H₆ – гази, Si₃H₈ – рідина, Si₆H₁₄ – тверда речовина.

Оскільки зв'язки Si–H та Si–Si слабші відповідних зв'язків C–C, силани значно менш стійкі і більш реакційноздатні. Більшість з них на повітрі

самозаймаються. (Через це бульбашки газу, що утворюються при розкладі силіцидів активних металів кислотою, зіткнувшись з повітрям, стріляють.)

Найстійкішим є силан SiH_4 . На повітрі не загоряється, але при підпалюванні добре горить:

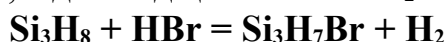


З галогенами взаємодіють з вибухом. Силани – кислотні гідриди, про що свідчить характер їхньої взаємодії з лугами:

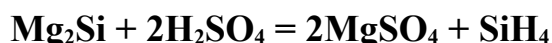


Е нейтральному та кислому середовищах стійкі.

З HNaI взаємодіють при слабкому нагріванні при наявності AlNaI_3 як каталізатора. При цьому молекула HNaI спочатку приєднується за донорно–акцепторним механізмом, а далі відщеплюється H_2 :

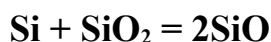


Оскільки силіцій з воднем не взаємодіє, то SiH_4 одержують дією кислот на силіциди:



Оксиди Силіцію.

Відомо SiO і SiO_2 . Під час сильного нагрівання Si з SiO_2 утворюється легкий SiO . За звичайних умов нестійкий.



SiO_2 (*кремнезем*) за своєю будовою відрізняється від лінійного CO_2 . Структурною одиницею SiO_2 , як і силікатів, є тетраедр SiO_4 . Має декілька модифікацій. У природі зустрічається у вигляді *кварцу* (гексагональна структура), а також *кристобаліту* (ГЦК) і *тридиміту* (гексагональна). Модифікації відрізняються між собою характером взаємного розміщення структурних одиниць у просторі. При надвисокому тиску ($1,2 \cdot 10^{10}$ Па) і 1300°C було одержано модифікацію SiO_2 , названу *стишовітом*. Його густина на 60% вища за густину кварцу. Це пояснюється тим, що стишовіт має структуру рутилу (тетрагональна об'ємноцентрована), у якій $KЧ(\text{Si})=6$. Завдяки такій структурі стишовіт менш активний за кварц. Він стійкий до дії, навіть, концентрованих розчинів плавикової кислоти.

SiO_2 (*кремнезем*) – тугоплавкий ($T_{\text{пл}} = 1713^\circ\text{C}$), твердий і хімічно стійкий. На нього діють лише F_2 , HF як кислота, так і газоподібний, а також розчини лугів та H_3PO_4 . У воді за звичайних умов не розчиняється, але, починаючи з 150°C , його розчинність зростає, досягаючи 0,25% при 500°C .

Легко переходить у склоподібний стан, у якому тетраедри SiO_4 розміщені неупорядковано.

Аморфний SiO_2 є основою ряду мінералів: халцедону, опалу, агату. Кварцове скло є хімічно і термічно досить стійким.

Кварцовий пісок використовується при виробництві скла, цементу, порцеляни тощо.

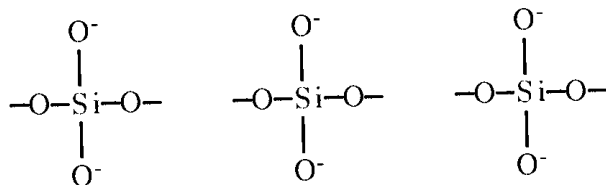
SiO_2 – кислотний оксид, йому відповідає силікатна кислота. Загальна формула $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Якщо $n = m$, то H_2SiO_3 – метасилікатна кислота. Дуже слабка, слабша, ніж H_2CO_3 :



У розчині утворює колоїдні золі.

Існують: поліметасилікатні кислоти – $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$, ортосилікатна H_4SiO_4 (дуже слабка), полісилікатні. Формули найпростіших полісилікатних кислот легко вивести з формули H_4SiO_4 , заміщуючи один або два атоми О на залишки $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ або SiO_3^{2-} : $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ – *дисилікатна*, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ – *трисилікатна*.

Структурною одиницею силікатів, як і SiO_2 , є тетраедри SiO_4 , з'єднані через атоми Оксигену. Вони можуть об'єднуватись через одну, дві або три вершини:



Цим пояснюється велика різноманітність можливих способів об'єднання тетраедрів між собою і типів оксосилікатів.

Тетраедри SiO_4 , як і PO_4^{3-} , можуть об'єднуватись попарно ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$), у замкнені кільця з трьох ($\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$), чотирьох ($\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$), шести ($\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$) тетраедрів.

Як приклади оксосилікатів – похідних відповідних структурних одиниць – можна навести: похідні аніону SiO_4^{4-} – циркон ZrSiO_4 , аніону $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ – тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, аніону $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ – берил $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Ці структурні одиниці в свою чергу можуть об'єднуватись в полімерні ланцюги, стрічки чи сітки. Найпростіша формула розраховується по числу атомів, що припадає на одну ланку SiO_3^{2-} , $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ чи $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$.

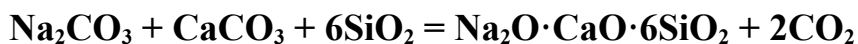
Ланцюговий аніон SiO_3^{2-} містять в собі піроксени, наприклад, *енстатит* MgSiO_3 , *діопсид* $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, *сподумен* $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$.

Стрічкові аніони $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ містять в собі *амфіболи*: *тремоліт* $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$.

Крім силікатів, у природі поширені алюмосилікати, утворені тетраедрами SiO_4 і AlO_4 .

Більшість силікатів погано розчинні у воді, крім s-елементів I-ої групи. Концентрований розчин Na_2SiO_3 – *рідке скло*, використовують для надання дереву і тканинам вогнетривкості, як клей для скла, порцеляни.

Сплавлянням соди (Na_2CO_3), вапняку і кварцового піску утворюють звичайне скло:



Для надання склу тих чи інших фізико-хімічних властивостей (прозорості, хімічної, механічної та термічної стійкості тощо) вводяться відповідні добавки, які змінюють склад і структуру скла.

Так, якщо замість Na_2CO_3 ввести K_2CO_3 , то утворюється *калійне скло*, яке має вищу температуру розм'якшення, тому використовується для виготовлення лабораторних приладів.

Заміна Кальцію на Плюмбум, а Натрію на Калій надає склу вищий показник заломлення, більшу густину. Із свинцевого скла виготовляють кришталі. Додавання до скла сполук Кобальту надає йому синього забарвлення, Cr_2O_3 – смарагдово-зеленого, сполук Мангану – фіолетового,

Селену – червоного, Феруму – зеленого чи бурого. Значно покращує характеристики скла V_2O_5 .

Скло хімічно стійке, але ламке. Його міцність підвищують, надаючи йому дрібнокристалічної структури. В результаті направленої кристалізації розплавлених стекол одержують дрібнокристалічні матеріали – *ситали* (склокристали), міцність яких більш ніж у 5 разів перевищує міцність вихідних стекол і наближається до міцності чавуну.

Оскільки SiO_2 у воді практично не розчиняється, силікатні кислоти можуть бути одержані дією кислот на розчини силікатів або гідролізом деяких сполук Силіцію – галогенідів, сульфідів.

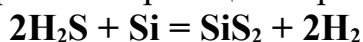
При гідролізі сульфідів спочатку одержується ортосилікатна кислота, яка при стоянні швидко полімеризується:



Перехід ортосилікатної кислоти в полікислоти супроводжується перетворенням розчину H_4SiO_4 в колоїдні розчини – золі. Золь або застигає повністю, тобто перетворюється в гель, або випадає у вигляді об'ємного осаду, що містить велику кількість води.

Нагриваючи осадки полісилікатних кислот і поступово зневоднюючи їх, можна одержати тонкодисперсний SiO_2 – *силікагель*, який використовують як адсорбент.

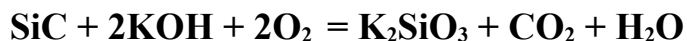
Силіцій сульфід SiS_2 одержують сплавлянням аморфного Силіцію з сіркою за відсутності повітря або за реакцією при $1300^\circ C$:



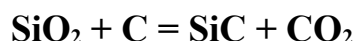
Утворюється у вигляді білих шовковистих голок. Значно активніший за SiO_2 , зокрема розкладається водою, з основними сульфідами при сплавлянні утворює сульфідосилікати:



Карбід SiC – карборунд – як і Карбон, і Силіцій, існує у вигляді кубічної (алмазоподібної) і гексагональної модифікацій. Алмазоподібний SiC – діелектрик, але з домішками стає напівпровідником ($\Delta E = 1,5-3,5$ eV). Тугоплавкий ($T_{пл} = 2830^\circ C$), за твердістю подібний до алмазу, хімічно стійкий. Розчиняється при нагріванні в суміші HF і HNO_3 або при сплавлянні з лугами в присутності окисників:



Одержують в дугових печах (при $2000-2200^\circ C$) із суміші кварцового піску і коксу:



Використовують як абразивний матеріал та в радіотехніці.

Великою хімічною та жаростійкістю володіє *силіцій нітрид* Si_3N_4 . Це тугоплавкий білий порошок, дуже стійкий до дії розчинів лугів, металів, HF . Кристали Si_3N_4 проявляють напівпровідникові властивості ($\Delta E = 3,9$ eV). Використовують як хімічно стійкий та вогнетривкий матеріал, при створенні корозійно-стійких і тугоплавких сплавів, як високотемпературний напівпровідник.

ТЕМА 15

Підгрупа Германію

1. Загальна характеристика

Ge, Sn і Pb – повні електронні аналоги. Як і у типових елементів, валентними є s^2p^2 -електрони. У ряді Ge–Sn–Pb зменшується роль зовнішньої s -електронної пари в утворенні хімічного зв'язку. Тому для Ge, як і для C чи Si, найхарактернішим ступенем окиснення є +4, а для Pb – +2. У сполук Sn відмінність у ступенях окиснення проявляється менш різко, але похідні Sn (+4) більш стійкі.

2. Знаходження у природі, добування, історія відкриття

Ge – розсіяний елемент. Його вміст в земній корі становить $2 \cdot 10^{-4}$ ат.%. Для нього відомо 5 стабільних ізотопів, ^{74}Ge (36,5%) і ^{72}Ge (27,4%) – найпоширеніші. З германієвих мінералів можна назвати *аргіродит* Ag_8GeS_6 та *германіт* Cu_3GeS_4 , але зустрічаються вони дуже рідко. Частіше Германій зустрічається як мала домішка до сульфідних поліметалічних руд, деяких видів кам'яного вугілля.

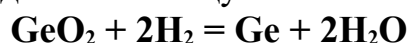
Вміст Sn і Pb майже такий же, як і у Ge: $7 \cdot 10^{-4}$ та $1,6 \cdot 10^{-4}$ ат.%. Але вони не є рідкісними, оскільки для них відомі більш концентровані скупчення.

Для Стануму відомі мінерали: *каситерит* (олов'яний камінь) – SnO_2 , рідше *станін* – $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

Для Pb: *галеніт* (свинцевий блиск) – PbS , *англезит* – PbSO_4 , *церусит* – PbCO_3 .

Для Sn відомо 10 ізотопів, найпоширеніші ^{120}Sn (32,97%), ^{118}Sn (24%) і ^{116}Sn (14,24%). Для Pb найпоширеніші 3 ізотопи з масовими числами 208, 207 і 206. Вони є продуктами радіоактивного розпаду U, Th, Ac.

Щоб одержати прості речовини, їхні руди концентрують і шляхом послідовних операцій переводять у оксиди. З GeO_2 відновленням H_2 при 800–1000°C одержують Ge. Додатково очищують зонною плавкою.



Sn добувають відновленням каситериту SnO_2 вуглицем. Для одержання дуже чистого олова метал переводять у розчинну сіль, наприклад, SnSO_4 або $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, яку піддають електролізу. Анодом служить сире олово, а катодом – листи чистого олова.

Pb одержують випалюванням галеніту PbS , а оксид PbO відновлюють вугіллям. Очищають електролізом PbSiF_6 .

Одним з найдавніших металів слід вважати олово. У стародавні часи, в III тисячолітті до н.е., перси та єгиптяни використовували олово для виробництва різних предметів. Олов'яний посуд дуже добре зберігав запах та смак. Але виробы з олова зустрічались рідко, оскільки метал був дорогим та малодоступним. До наших часів збереглись виробы домашнього використання: тарілки, посудини для зберігання олії, вина тощо. Вважається, що історія відкриття олова припадає до шести тисяч років тому. Назва олова латинською (*Stannum*) почала використовуватись у стародавньому Римі. Навіть, в Біблії є згадка про олово, в четвертій книзі Моїсея. Древньогрецька назва олова "каситерос" східного походження і пов'язана з акадською назвою олова "ік-касдуру", асирійською "казазатира" і вавилонською "кастера".

Свинець використовується багато тисячоліть, оскільки він широко поширений, легко видобувається і обробляється. Він дуже ковкий і легко плавиться. Виплавка свинцю була

першим з відомих людині металургійних процесів. Намистини зі свинцю, що датуються 6400 до н. е., були знайдені в культурі Чатал-Хююк.. Найдавнішим предметом, зробленим зі свинцю, часто вважається статуетка жінки в довгій спідниці часів першої династії Єгипту, що датується 3100-2900 рр. до н. е., що зберігається в Британському музеї. Вона була знайдена в храмі Осіріса в Абідосі і привезена з Єгипту в 1899 році. У Стародавньому Єгипті використовувалися медальйони зі свинцю. У ранньому бронзовому столітті свинець використовувався поряд з сурмою і миш'яком. Вказівка на свинець як на певний метал є в Старому Завіті. Англійська назва свинцю lead і голландське lood, можливо, пов'язані з нашим «лудити». Латинське ж plumbum (теж неясного походження) дало англійське слово plumber - водопровідник (колись труби зачеканювали м'яким свинцем). І ще одна плутанина, пов'язана зі свинцем. Стародавні греки називали свинець «молібдос» (назва збереглася і в новогрецькою мовою). Звідси - латинське molibdaena: так в середні століття називали і свинцевий блиск PbS, і більш рідкісний молібденовий блиск (MoS₂), і інші схожі мінерали, що залишали чорний слід на світлій поверхні.

Германій був відкритий за передбаченням Д.І. Менделєєва у 1886 році німецьким хіміком *Вінклером* у мінералі аргіродиті Ag₈GeS₆.

3. Прості речовини, фізичні та хімічні властивості

Германій – сріблясто-білий з жовтуватим відтінком, має металічний блиск, ззовні подібний на метал, але має алмазоподібну комірку. Ge – напівпровідник. T_{пл} і твердість Ge менша, ніж у C і Si.

Sn існує в 3-х алотропних модифікаціях: β-Sn (біле) з тетрагональною структурою, стійке вище 13,2°C. Це сріблясто-білий метал, м'який, ковкий. Нижче 13,2°C існує α-Sn (сіре), неметалічна модифікація з кубічною алмазоподібною структурою, напівпровідник. Вище 160°C існує γ-Sn, ромбічна комірка, крихке. Перехід β→α супроводжується збільшенням питомого об'єму (на 25%), у зв'язку з чим Sn розсипається у порошок. Це явище називається «олов'яною чумою».

Pb – метал синювато-сірого кольору (за рахунок оксидної плівки). Ковкий, пластичний, важкий (ρ = 11,34 г/мл). З усіх важких металів – найм'якший, легко кується, можна різати ножом.

Застосування **Ge** – як напівпровідник в електро- і радіотехніці (випрямлячі струму).

Sn – для лудження заліза, одержання «білої жести», виготовлення консервних банок. Фольга «станіоль» іде на обгортки харчових продуктів чи виготовлення конденсаторів (останнім часом витісняє алюмінієва).

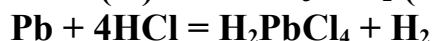
З **Pb** виготовляють акумуляторні пластини, обгортки електрокабелів. Використовують для захисту від радіоактивного і рентгенівського випромінювання, як корозійно-стійкий матеріал в хімічній промисловості.

Sn і Pb використовують для виготовлення легкоплавких сплавів: типографський сплав – 84-62% Pb, 4-8% Sn, 10-15% Sb, 2-4% As; підшипникові – 80-60% Pb чи Sn з домішками Sb і Cu; припої – 80-60% Pb, 17-40% Sn, 2,5% Sb.

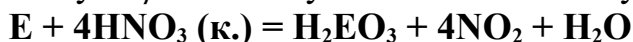
По підгрупі зменшується електронегативність, ковалентні радіуси зростають, наростає і хімічна активність як металів від Ge до Pb.

В електрохімічному ряді напруг металів Ge розміщений після H, а Sn і Pb безпосередньо перед ним. Тому Ge стійкий до дії повітря, H₂O, розведених кислот. O₂ і H₂O не діють на Sn, а Pb окиснюється киснем повітря, утворюючи на поверхні захисну оксидну плівку. За рахунок утворення

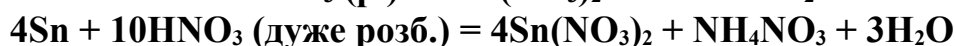
нерозчинних солей PbCl_2 і PbSO_4 , Pb стійкий до дії розведених HCl і H_2SO_4 . З концентрованою HCl :



HNO_3 по-різному діє на Ge , Sn і Pb . Ge і Sn з концентрованою кислотою переходять у германатну та β -станатну кислоти. Pb пасивує.



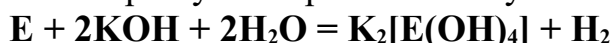
З розведеною HNO_3 Sn і Pb поведуть себе як метали:



З концентрованою H_2SO_4 :



При нагріванні Sn і Pb реагують з розчинами лугів:



Ge – лише за присутності окисників, наприклад, H_2O_2 :



4. *Сполуки зі ступенем окиснення –4*

Посилення в ряді Ge-Sn-Pb металічних ознак виявляється і в їхньому відношенні до металів. Подібно до Силіцію, елементи підгрупи Германію утворюють з Mg сполуки Mg_2E : германід, станнід, плумбід. У цьому ряді зростає частка металічного зв'язку. Найтипівішими є сполуки Sn і Pb з s-елементами: Na_2Sn , NaSn , NaSn_2 .

5. *Сполуки зі ступенем окиснення +4*

У ряді $\text{Ge (IV)– Sn (IV) – Pb (IV)}$ стійкість бінарних сполук у цілому зменшується. Для всіх елементів відомі оксиди EO_2 , флуориди EF_4 і хлориди ECl_4 (для Pb досить нестійкий). Броміди EBr_4 , йодиди EI_4 , сульфід ES_2 і нітриди E_3N_4 відомі лише для Ge (IV) і Sn (IV) .

КЧ елементів = 6 і 4, що відповідає октаедричній та тетраедричній координації атомів. При збільшенні розмірів атомів при переході від C до Ge-Sn-Pb КЧ = 4 стає все менш характерним.

Гідриди нечисленні та малостійкі. Це пов'язано зі зменшенням міцності зв'язку E-E та E-H .

Для Германію відомо кілька сполук: *моногерман* GeH_4 (газ), Ge_2H_6 , Ge_3H_8 – рідини. Найскладніший Ge_9H_{20} .

Одержують дією на Mg_2Ge розчином NH_4Br у рідкому аміаку:



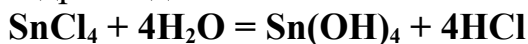
Для Sn : SnH_4 , Sn_2H_6 . Для Pb – тільки PbH_4 .

Стійкість сполук у ряді $\text{SiH}_4\text{–GeH}_4\text{–SnH}_4\text{–PbH}_4$ зменшується. PbH_4 дуже нестійкий, про його існування судять по непрямим ознакам. При нагріванні розкладаються, осаджуючись у вигляді металічного дзеркала.

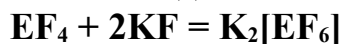
Тетрагалогеніди утворюються при безпосередній взаємодії простих речовин.

За звичайних умов GeF_4 – газ, SnF_4 , PbF_4 – легкоплавкі тверді речовини, решта – леткі рідини.

Оскільки для елементів характерне КЧ = 6, тетрагалогеніди хімічно активні. Як і для інших ковалентних сполук такого типу (SiCl_4) гідроліз відбувається послідовно через стадії приєднання H_2O і відщеплення молекул HNaI , аж до утворення гідроксидів:



Взаємодіють з основними галогенідами:



У *оксидах* EO_2 КЧ (E) = 6, мають структуру рутилу.

УВ ряді оксидів GeO_2 – SnO_2 – PbO_2 стійкість сполук зменшується. PbO_2 при нагріванні (1100–1200°C) розкладається на O_2 і PbO .

GeO_2 і SnO_2 – білого кольору, PbO_2 – чорно–коричневий. Тугоплавкі. Подібно до SiO_2 , GeO_2 легко переходить у склоподібний стан. При додаванні GeO_2 до кварцового скла одержують прозоре оптичне скло.

Диоксиди хімічно малоактивні. У H_2O не розчиняються. В ряді GeO_2 – SnO_2 – PbO_2 дещо посилюються основні властивості. GeO_2 – кислотний оксид, розчиняється в гарячих лугах; SnO_2 – амфотерний. При тривалому нагріванні з концентрованою H_2SO_4 дає $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$.



При сплавланні EO_2 з лугами чи відповідними оксидами утворюються $\text{M}_2^{\text{I}}\text{EO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{EO}_3$, $\text{M}_4^{\text{I}}\text{EO}_4$ і $\text{M}_2^{\text{II}}\text{EO}_4$:

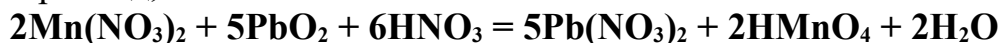


Pb_2PbO_4 – змішаний оксид, *свинцевий сурик*. При дії на нього розведеної HNO_3 утворюються похідні Pb (II) і Pb (IV):



Сурик (червоно–оранжевого кольору) застосовується у виробництві фарб (антикорозійних), для приготування високотемпературних замазок і як окисник.

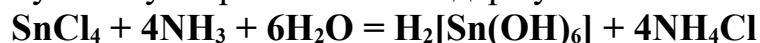
Сполуки Pb (IV) – сильні окисники, особливо у кислому середовищі. Вони, наприклад, окиснюють $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$:



PbO_2 і Pb_3O_4 використовуються як окисники в сірниковому виробництві.

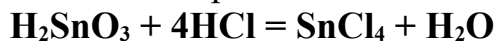
Гідроксиди, що відповідають цим оксидам, називаються *германатною, станатною та плюмбатною* кислотами. Виділити у вільному стані їх, як і силікатні, дуже важко. При їх одержанні утворюються колоїдні розчини змінного складу $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Дією розчину аміаку на розчин SnCl_4 одержують:



При стоянні вона полімеризується аж до $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Свіжодобуті гідроксиди Sn і Pb розчиняються в кислотах і лугах:

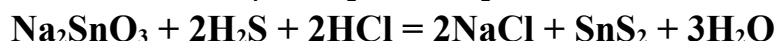


Зміна структури і складу станатних кислот супроводжується зміною їх хімічної активності. Свіжодобута (α -станатна) кислота (осад) легко розчиняється у лугах і кислотах. Після стояння осад (β -станатна) втрачає активність (нагадує SnO_2). Взаємодіє лише з лугами при сплавланні.

Таким чином, β -станатна кислота – неактивна форма станатних кислот. Може утворюватись при дії концентрованої HNO_3 на Sn.

Різниця в хімічній активності α - і β -кислот зумовлена різницею будови: зменшенням числа активних OH-груп і утворенням стійких зв'язків Sn–O–Sn.

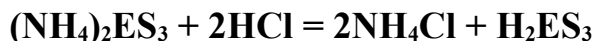
Дисульфіди GeS_2 – білий, SnS_2 – жовтий. У H_2O і розведених кислотах не розчиняються. Утворюються дією H_2S на підкислені розчини похідних E (IV):



Як кислотні сполуки, взаємодіють з лугами і основними сульфідами:



Кислоти, що відповідають сульфідогерманатам та сульфідостанатам, при утворенні розкладаються:



SnS_2 використовується у вигляді жовтих лусочок для мозаїки, для позолоти дерева тощо.

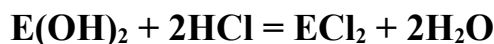
6. Сполуки зі ступенем окиснення +2

Ступінь окиснення +2 є найхарактернішим для Pb, для інших елементів відомі лише нечисленні бінарні сполуки.

Більшість похідних Pb (II) – кристалічні речовини. За винятком $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, у воді малорозчинні (PbHal_2) чи майже нерозчинні (PbSO_4 , PbCrO_4 , PbCl_2). Цим, зокрема, пояснюється стійкість Pb до дії кислот.

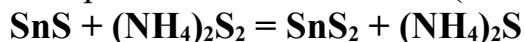
Сполуки E (II) в більшості безбарвні. Лише оксиди: GeO, SnO – чорного, PbO – червоного; сульфіди: GeS, SnS – бурого, PbS – чорного; йодиди SnI_2 – червоного, PbI_2 – жовтого кольорів.

Оксиди EO та гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_2$ амфотерні. Взаємодіють як з кислотами, так і з лугами. У похідних Ge (II) переважають кислотні, у похідних Pb (II) – основні властивості.



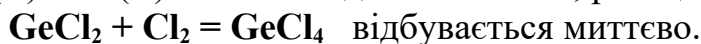
Гідроксостанати (II) та гідроксоплумбати (II) є менш стійкі, ніж аналогічні похідні E (IV). Вони можуть існувати в розчинах лише при надлишку луку.

Сульфіди (II). На відміну від PbS , GeS і SnS окиснюються полісульфідами амонію до ES_2 , які потім розчиняються у лугах чи розчинах сульфідів, утворюючи тіогерманати чи тіостанати (тобто є тіоангідрідами):



Галогеніди (II). Тенденція до комплексоутворення у дигалогенідів проявляється в меншій мірі, ніж у тетрагалогенідів. З основними галогенідами вони дають комплекси $M^{+1}[E\text{Hal}_3]$, $M^{+2}[E\text{Hal}_4]$. Утворенням комплексних галогенідів пояснюється розчинність галогенідів Pb у присутності галогеноводневих кислот.

Похідні Ge (II) і Sn (II) – сильні відновники. Так, реакція



PbCl_2 з Cl_2 при звичайних умовах не реагує.

Похідні Ge (II) і Sn (II) відновлюють деякі метали із сполук:



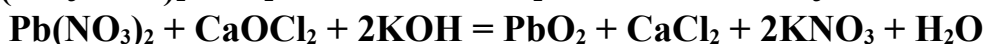
Вони здатні переводити $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$.

Соли Sn (II) можуть відновлювати і в кислому середовищі:



SnCl₂ – один з найпоширеніших у неорганічній хімії відновників!

Перехід Pb (II) в Pb (IV) можливий лише при електролітичному окисненні або дією найсильніших окисників, наприклад, Cl_2 , білильного вапна тощо, при нагріванні в лужному середовищі:



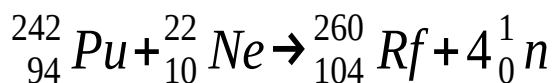
PbO використовується у виробництві оптичного скла, кристалю, глазури, оліфи. PbCrO_4 (оранжево–червоного кольору) входить до складу мінеральних фарб; $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ використовується при виготовленні свинцевих білил.

ТЕМА 16

Підгрупа Титану

1. Загальна характеристика

До підгрупи належать Ti, Zr, Hf, Rf (з 1997 р., спочатку називався Ku) Вперше одержаний у 1964 році групою Флерова опроміненням Pu–242 ядрами Ne–22:



По підгрупі атомні та іонні радіуси зростають від Ti до Zr, а потім не змінюються чи, навіть, зменшуються.

| | Ti | Zr | Hf |
|--------------------|-------|-------------------|---------------------|
| r, нм | 0,146 | 0,160 | 0,159 |
| r (E^{4+}), нм | 0,064 | 0,082 | 0,082 |
| E, eВ | 6,82 | 6,84 | 7,5 |
| вміст, мас.% | 0,65 | $2 \cdot 10^{-2}$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ |
| Тпл, °С | 1668 | 1855 | 2230 |

Електронна формула: $ns^2(n-1)d^2$. Ступені окиснення Ti: –1, 0, +2, +3, +4. Для Zr і Hf: 0, +4.

На відміну від елементів головної підгрупи, у підгрупі Ti із зростанням атомного номеру зростає стійкий ступінь окиснення (як і в інших побічних підгрупах). КЧ (Ti) = 6, рідше 4; для Zr і Hf – 7 і 8.

2. Знаходження у природі, історія відкриття

Для Ti і Zr існує по 5 ізотопів, для Hf – 6.

Ti у природі зустрічається у вигляді мінералів: TiO_2 – *рутил*, $FeTiO_3$ – *ільменіт*, $CaTiO_3$ – *перовскіт*.

Zr і Hf – розсіяні елементи. Zr зустрічається у вигляді ZrO_2 – *бадалейт*, $ZrSiO_4$ – *циркон*. Hf самостійних мінералів не утворює, зустрічається разом з Zr.

1791 року англійський священник, хімік та мінералог Вільям *Грегор* відкрив новий елемент у мінералі менаканіті і назвав його «менаканумом» чи «грегорітом». Німецький хімік Мартін *Клапрот* 1795 року повторно відкрив його у рутилі і дав йому назву «*титан*» на честь титанів з грецької міфології – втілення природної сили. Пізніше Клапрот виявив, що його титан був елементом, відкритим раніше Грегором.

Цирконій у вигляді діоксиду вперше був виділений в 1789 році М. Г. *Клапротом* в результаті аналізу мінералу циркону (природного силікату цирконію). У вільному вигляді цирконій вперше був виділений шведським хіміком Я. *Берцеліусом* в 1824 році. Вільний від домішок чистий цирконій вдалося отримати лише більш, ніж через 100 років (А. ван *Аркель*, 1925 рік). Походження самого слова циркон не зрозуміле. Можливо, воно походить від арабського *zarkûn* (кіновар) або від перського *zargun* (золотистий колір).

Відкритий в 1923 р. Гафній шукали серед рідкоземельних елементів, тому що не було з'ясовано будову 6-го періоду Періодичної системи елементів. У 1911 р. французький хімік *Ж. Урбан* оголосив про відкриття нового елемента, названого ним *кельтій*. Насправді він отримав суміш, що складається з Ітербію та Лютецію і невеликої кількості Гафнію. І тільки після того, як Н. Бор за допомогою квантово-механічних розрахунків показав, що останнім РЗМ з номером 71 є Лютецій, стало зрозуміло, що Гафній — аналог Цирконію. Базуючись на висновках Бора, який передбачив його властивості та валентність, у 1923 році *Дірк Костер* та *Дьордь де Гевеші* за допомогою рентгеноспектрального методу систематично проаналізували норвезькі і гренландські циркони. Збіг спектральних ліній рентгенограм залишків отриманих після розчинення циркону киплячими розчинами кислот, та за вирахуваними за законом Мозлі нових ліній для 72-го елемента дозволило дослідникам оголосити про відкриття нового елемента, який вони назвали *Гафній* на честь міста, де було зроблено відкриття. *Hafnia* — латинізована назва Копенгагена. У 1949 р. назва елемента «*гафній*» була затверджена Міжнародною комісією та прийнята остаточно.

3. Прості речовини. Одержання, властивості

Ti, Zr і Hf – сріблясто-білі метали. Ti належить до легких, Zr і Hf – до важких. Усі вони тугоплавкі.

За звичайних умов існує α -модифікація (ГНУ), при високих температурах – β (ОЦК).

Чисті метали легко піддаються механічній обробці. Але домішки O, N, C, H різко зменшують ковкість, пластичність, твердість тощо.

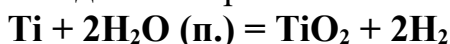
При звичайній температурі метали – корозійно-стійкі на повітрі за рахунок утворення на поверхні захисної оксидної плівки EO_2 . При нагріванні активність помітно зростає. Так, при температурі червоного розжарення (600–800°C) згоряють у кисні; при 800°C Ti активно взаємодіє з N_2 (TiN). З галогенами – при 150–400°C (EHa_4). У порошкоподібному стані пірофорні.

Ti, Zr і Hf хімічно стійкі в різних агресивних середовищах (розчини сульфатів, хлоридів, морська вода). В HNO_3 усі пасивують.

Ti, на відміну від Zr і Hf, при нагріванні розчиняється в концентрованій HCl:



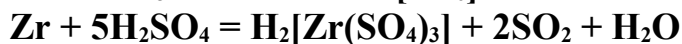
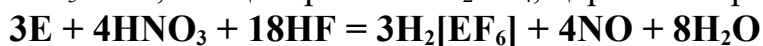
При 800°C взаємодіє з водяною парою:



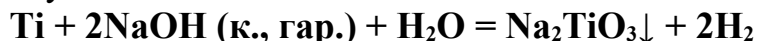
Усі елементи розчиняються в HF:



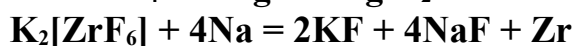
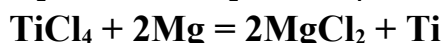
У суміші HNO₃ і HF; концентрованої H₂SO₄, царській горілці:



Zr і Hf стійкі в розчинах лугів. Ti дещо розчиняється в гарячих концентрованих лугах:



Одержують магній- чи натрійтермічним відновленням тетрагалогенідів в атмосфері Ar чи He:



Дуже чисті метали одержують термічним розкладом тетраїодидів при високій температурі у вакуумі.

Ti завдяки легкості, високій термічній і корозійній стійкості – важливий конструкційний матеріал. Він використовується у будівництві літаків, підводних човнів тощо.

Zr (відділений від Hf) і його сплави використовують в атомній енергетиці як конструкційний матеріал для відбиття нейтронів.

Hf використовують для поглинання нейтронів, в електротехніці – катоди телевізійних трубок.

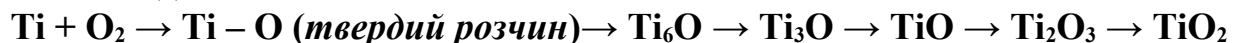
У металургії використовують феротитан, фероцирконій.

4. *Сполуки з металічним зв'язком*

Порошки Ti, Zr і Hf поглинають O₂, H₂, N₂. Розчинені неметали переходять в атомарний стан і беруть участь в утворенні хімічних зв'язків.

Гідриди EH₂ – крихкі металоподібні порошки чорного кольору. Проміжні між твердими розчинами і солеподібними гідрідами типу CaH₂.

Послідовність окиснення Ti киснем:



З ростом вмісту O₂ частка металічного зв'язку зменшується, а ковалентного – зростає.

Карбіди, нітриди EN, EC (змінного складу) – кристалічні речовини, дуже тверді, тугоплавкі (3000–4000°C). Добре проводять електричний струм, інертні. Подібні властивості і у ESi₂, EB, EB₂.

Характер взаємодії з металами залежить від їх розташування в періодичній системі. Так, з ванадієм і хромом титан утворюють НРТР. В ряді Mn–Fe–Co–Ni можливість утворення твердих розчинів зменшується і, навпаки, посилюється схильність до утворення інтерметалічних сполук. З Fe: Fe₃Ti, FeTi. З Co, Cu, Ni, Zn: M₃Ti, MTi.

Введення Ti і Zr у сплави надає їм цінних фізико-хімічних властивостей. Добавка до сталі 0,1% Ti надає їй твердості та еластичності. Такі сталі

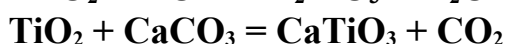
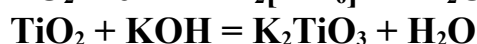
використовуються для виготовлення рельс, вагонних осей, коліс. Сталі з добавкою Zr застосовують для виготовлення броньованих щитів, плит.

5. *Сполуки Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV)*

Відомо тетрагалогеніди EHal₄, диоксиди EO₂, сульфіді ES₂, сульфати E(SO₄)₂, а також численні похідні аніонних комплексів:

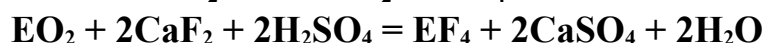
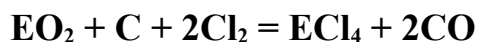
| | | | |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|
| EHal ₄ | EO ₂ | ES ₂ | E(SO ₄) ₂ |
| [EHal ₆] ²⁻ | [EO ₃] ²⁻ | [ES ₃] ²⁻ | [E(SO ₄) ₃] ²⁻ |

Диоксиди EO₂ – тугоплавкі білі речовини. Хімічно досить інертні. У H₂O, розбавлених кислотах (крім HF) і лугах не розчиняються. Лише при тривалому нагріванні повільно взаємодіють з кислотами, при сплавленні – з лугами чи карбонатами лужних металів:

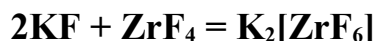


TiO₂ використовують як наповнювач пластмас, резини. ZrO₂ – для виготовлення вогнетривких тиглів, плит, для одержання фіанітів.

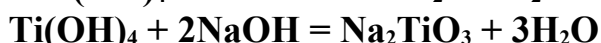
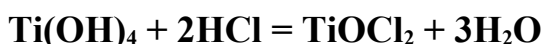
Тетрагалогеніди за звичайних умов – тверді речовини (виняток – TiCl₄ – рідина). Одержують:



EHal₄ можуть взаємодіяти з HHal кислотами і основними галогенідами. Найлегше – флуориди:

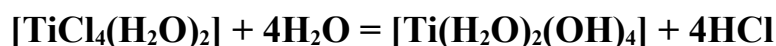


Гідроксиди E(IV) – білі погано розчинні у H₂O драглисті осаді змінного складу EO₂·nH₂O. Свіжодобуті (α-форма) більш реакційно-здатні, розчиняються в кислотах. Ti(OH)₄ розчиняється в концентрованих лугах, гідроксиди Zr і Hf – ні.



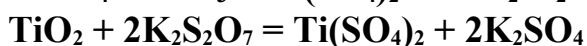
β-Форма гідроксидів неактивна, оскільки групи OH заміщені O-містками (TiO(OH)₂).

Гідратовані іони Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ і Hf⁴⁺ за рахунок великого заряду в розчинах існувати не можуть. Тому їхні похідні у розчинах сильно гідролізують. Перша стадія гідролізу TiCl₄ – утворення TiCl₄·2H₂O з наступним відщепленням HCl:

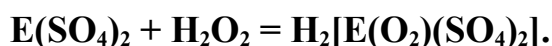


Подальший гідроліз призводить до виділення гідроксидів EO₂·nH₂O. Тому при взаємодії оксидів і гідроксидів з кислотами утворюються не середні солі, а відповідні оксопохідні EOX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ½ SO₄²⁻).

Сполуки простого складу одержуються лише в неводних розчинах. Наприклад, Ti(SO₄)₂:



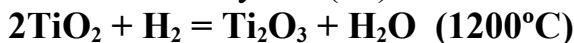
Для Ti і його аналогів характерні аніонні комплекси, у яких лігандом виступає O₂²⁻:



При цьому розчини Ti (IV) набувають жовто–оранжевого кольору. На цьому базується один з аналітичних методів виявлення сполук Ti (IV).

6. Сполуки Ti (III)

Одержують відновленням сполук Ti (IV):

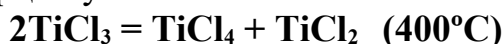


У водних розчинах утворюється *фіолетовий* аквакомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Таке ж забарвлення мають і сполуки Ti (III): Ti_2O_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), TiCl_3 , галуни $\text{MeTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Похідні Ti (III) – відновники. Окиснюються киснем повітря:



Можуть диспропорціонувати:



7. Сполуки Ti (II)

Усі сполуки Ti (II) дуже нестійкі у водних розчинах, сильні відновники. Наприклад, TiCl_2 відновлює воду:



Або диспропорціонує:



При високотемпературному відновленні TiO_2 (Mg, Zn, C, Ti) одержують золотистий TiO:

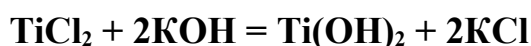


TiO – основний оксид. Взаємодіє з кислотами по окисно–відновному механізму:

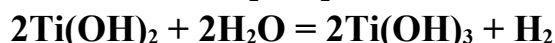


Ця реакція ілюструє сильні відновні властивості сполук Ti (II).

Гідроксид $\text{Ti}(\text{OH})_2$ – нерозчинний у воді, чорний. Добувають взаємодією TiCl_2 з KOH:



Сильний відновник – витісняє H_2 з H_2O !



Для Ti відомі деякі комплексні сполуки, у яких його ступінь окиснення становить 0 або –1. Зокрема, з 2,2'–дипіридиллом $[\text{Ti}^0(\text{dipy})_3]$, $\text{Li}[\text{Ti}^{-1}(\text{dipy})_3]$. При відновленні ZrCl_4 літєм в присутності 2,2'–дипіридилу в розчині тетрагідрофурану утворюється фіолетова сполука з 0-валентним Zr: $[\text{Zr}(\text{dipy})_3]$.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. / А. М. Голуб. – К.: Вища шк., 1971. – 442 с.
2. Григор'єва В. В. Загальна хімія / В. В. Григор'єва, В. М. Самійленко, А. М. Сич. – К.: Вища шк., 1991. – 431 с.
3. Кириченко В. І. Загальна хімія: Навч. посібн. / В. І. Кириченко. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
4. Неділько С. А. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи / С. А. Неділько, П. П. Попель. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.

5. Романова Н. С. Загальна та неорганічна хімія / Н. С. Романова. – К.: Вища шк., 1988. – 432 с.
6. Сиса Л. В. Неорганічна хімія в розрахункових задачах для комп'ютерного контролю знань / Л. В.Сиса, В. М.Сомов. – Луцьк: Видав. обл. друкарні, 2006. – 287 с.
7. Степаненко О. М. Загальна та неорганічна хімія. Том I, том II / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер. – Київ: Педагогічна преса, 2002. – 765 с.
8. Ахметов Н.С. Неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – Москва: Высш. шк., 1975. — 672 с.
9. Зайцев О. С. Задачи и вопросы по химии / О. С. Зайцев. – М.: Химия, 1985. – 302 с.
10. Коттон Ф. Современная неорганическая химия / Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. – Москва: Мир, 1969. – Ч. 2 – 495 с., Ч. 3 – 592 с.
11. Лидин Р. А. Задачи по неорганической химии / Некрасов Б. В. Основы общей химии / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Высш. шк., 1990. – 319 с.
12. Николаев Л. А. Современная химия / Л. А. Николаев. – М.: Просвещение, 1970. – 544 с.
13. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми – Москва: Мир, 1966. – Т.1, 2.
14. Угай Г.Я. Неорганическая химия / Г.Я. Угай – Москва: Высшая школа, 1988. - Том 1, 2.

Навчально-методичне видання

**Оксана Мар'янівна Строк,
Інна Алімівна Іващенко**

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ЧАСТИНА I
Конспект лекцій

Друкується в авторській редакції