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

О. М. Строк,
І. А. Іващенко

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ЧАСТИНА ІІ

Конспект лекцій

Луцьк – 2021

УДК 546(075.8)
С 86

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 ІІ: 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. – 74 с.

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

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

УДК 546(075.8)
С 86
© Строк О. М, Іващенко І. А., 2021

ЗМІСТ

Пояснювальна записка	4
Змістовий модуль 5. Елементи III групи Періодичної системи	5
Тема 17. Характеристика елементів III–ої групи. Бор	5
Тема 18. Алюміній та його сполуки	10
Тема 19. Підгрупа Галію	15
Тема 20. Підгрупа Скандію	18
Тема 21. f – Елементи. Лантаноїди	22
Тема 22. Актиноїди	25
Змістовий модуль 6. Елементи II групи Періодичної системи	31
Тема 23. Елементи IIа підгрупи Періодичної системи	31
Тема 24. Підгрупа Цинку	40
Змістовий модуль 7. Елементи I-ої групи Періодичної системи	45
Тема 25. Загальна характеристика елементів I групи. Лужні метали	45
Тема 26. Підгрупи Купруму	49
Змістовий модуль 8. Елементи VIII групи Періодичної системи	56
Тема 27. Інертні гази	56
Тема 28. Загальна характеристика елементів VIIIб підгрупи. Фероїди	59
Тема 29. Платиноїди	66
Бібліографія	72

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 ІІ–му семестрі першого року навчання та І-му семестрі другого року навчання. Згідно з навчальним планом на вивчення дисципліни відводиться 174 аудиторних годин – з них 102 години у ІІ–му семестрі першого року навчання (48 лекційних та 68 лабораторних) та 72 години у І–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 поєднувати 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 навчальнометодичним виданням. У конспекті лекцій послідовно викладений теоретичний матеріал зідно змістових модулів дисципліни, що допоможе студентам у підготовці до лабораторних занять, модульних контрольних робіт та іспитів.

У ІІ-й частині конспекту лекцій розглядаються властивості простих речовин та сполук елементів ІІІ, ІІ, І та VIII груп.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 5

Елементи ІІІ групи Періодичної системи

ТЕМА 17

Характеристика елементів ІІІ–ої групи. Бор

1. Загальна характеристика елементів

Відмінність властивостей елементів головної та побічної підгруп ІІІ-ої групи зумовлена будовою їх атомів. У підгрупі Sc атоми елементів мають незавершений передостанній електронний рівень (1*d*–електрон), а на зовнішньому рівні міститься по 2 електрони. Атоми лантаноїдів та актиноїдів характеризуються забудовою *f*–підрівня.

У атомів елементів підгрупи Бору зовнішня електронна оболонка містить 3 електрони: $\boldsymbol{ns^2np^1}$. Отже, атоми головної підгрупи мають більшу кількість зовнішніх електронів, ніж атоми підгрупи Sc. Тому у елементів побічної підгрупи металічні властивості виражені сильніше.

Елементи обох підгруп виявляють ступінь окиснення +3. Але, окрім цієї спільної ознаки, елементи обох підгруп мають і валентні відмінності, як це спостерігається у лантаноїдів та актиноїдів завдяки наявності *f*–електронів.

Елементи підгрупи Бору можуть виявляти і нижчий ступінь окиснення +1. Ця здатність від B до Tl підвищується.

2. Загальна характеристика Бору

У порівнянні з уже розглянутими елементами 2-го періоду у Бору спостерігається послаблення ознак неметалічного елемента. За своїми властивостями він подібний до Силіцію (діагональна подібність) більше, ніж до Алюмінію чи інших елементів ІІІ групи. Ця подібність проявляється в наступному:

1. Значна подібність та складність боратної та силікатної кислот. $B(OH)_3$ – слабкий електроліт, який володіє кислотними властивостями. Амфотерність їх не характерна, тоді як $Al(OH)_3$ – основа з амфотерними властивостями.

2. Гідриди B і Si леткі, спалахують і легко гідролізують. Гідрид Al – тверда, полімерна речовина.

3. Гідроліз галогенідів призводить до утворення $B(OH)_3$, як і до $Si(OH)_4$, галогеніди Al у воді гідролізують частково.

4. B_2O_3 і SiO_2 – кислотні оксиди. Al_2O_3 – амфотерний.

3. Знаходження у природі, історія відкриття

Загальний вміст у земній корі B становить $6\cdot10^{-4}$ мол.%. Основні мінерали: *бура* – $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$, *керніт* – $Na_2B_4O_7\cdot4H_2O$, *сасолін* – H_3BO_3. Зустрічається у воді деяких гарячих джерел у вигляді H_3BO_3 на Камчатці, в озерах Тибету, Тоскани. У деяких районах Італії H_3BO_3 разом з водяною парою виділяється з тріщин земної кори. Має 2 природних ізотопи з масовими числами 10 і 11.

Як елемент ***Бор*** відомий людству здавна. Ще у VIII ст. арабський алхімік Джабір ібн ***Гайян*** (Гебер) згадував «***борак***», що в перекладі з арабської означає блищати, сяяти. Цілком можливо, що ця назва пов’язана із склоподібним блискучим виглядом сплавлених боратів.

4. Проста речовина, добування, фізичні властивості

Існує у вигляді кількох модифікацій. Атоми Бору об'єднані в групи B_{12}, які мають форму ікосаедра. Найстійкішою є тетрагональна модифікація. Кристали Бору – чорного кольору, тугоплавкі ($T_{пл}$ = 2300ºС). Кристалічний бор схожий на алмаз: дуже твердий (9), прозорий, добре заломлює світло, але, на відміну від алмазу, бор – напівпровідник. Тому він більш подібний до кристалічного Si. Існує і аморфний бор – коричневий.

Одержання бору є складним процесом через його тугоплавкість, а також за рахунок високої енергії Гіббса утворення його сполук. Одержують його металотермією (відновленням Mg або Na):

$$\mathbf{B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO}$$

$$\mathbf{KBF_4 + 3Na = B + 3NaF + KF}$$

При цьому виділяється аморфний бор, який перекристалізацією в розплавлених металах переводять у кристалічний стан.

Найчастіше бор одержують термічним розкладом парів броміду бору на розжареній (1000–1200ºС) танталовій дротині у присутності H_2:

$$\mathbf{2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr}$$

або розкладом (крекінгом) водневих сполук:

$$\mathbf{B_2H_6 = 2B + 3H_2.}$$

5. Хімічні властивості бору

Хімічні властивості бору визначається малим радіусом (0,088 нм) та будовою зовнішньої електронної оболонки у збудженому стані – $\boldsymbol{2s^1 2p^2}$. Це сприяє утворенню 3-х рівноцінних зв'язків ($\boldsymbol{sp^2}$–гібридизація), напрямлених до вершин трикутника. Через це молекули BX_3, де X – F, Cl, Br, I, OH тощо, мають плоску будову.

Оскільки в атомі Бору після утворення трьох зв'язків залишається вакантна *p*–орбіталь, він здатний виявляти акцепторні властивості (утворювати додатковий донорно–акцепторний зв'язок), тобто переходити за рахунок цього у стан $\boldsymbol{sp^3}$**–**гібридизації. Отже, КЧ (B) = 3, 4.

Будучи акцепторами електронів (кислоти Льюїса), BX_3 особливо легко приєднують так звані основи Льюїса – сполуки – донори електронної пари: NH_3, аміни, фосфіди, сульфіди, органічні сполуки:

$(CH_3)_3N \cdot BCl_3$; $(CH_3)_3P \cdot BH_3$; $(C_2H_5)_2{}^{o} \cdot BF_3$.

Донорно–акцепторною взаємодією зумовлено утворення міцного $[BF_4]^-$, а також міцних циклічних або ланцюгових зв'язків B–X–B, де X – O, N, S.

Кристалічний B при звичайних умовах стійкіший, ніж аморфний. Обидві модифікації не взаємодіють з H_2O, кислотами–неокисниками, лугами. Цим Бор відрізняється від Силіцію, який добре розчиняється в лугах.

Активність Бору зростає при нагріванні. При підвищеній температурі взаємодіє з концентрованою HNO_3, H_2SO_4, царською горілкою, водяною парою. З лугами – за наявності окисника при сплавлянні. Аморфний бор розчиняється в гарячих концентрованих лугах.

$$\mathbf{2B + 3H_2SO_4 = 2H_3BO_3 + 3SO_2}$$

$$\mathbf{B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2}$$

$$\mathbf{2B + 3H_2O\ (п.) = B_2O_3 + 3H_2\ \ (700–800^oC)}$$

$$\mathbf{2B\ (аморф.) + 2NaOH\ (к.) + 6H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 3H_2}$$

$$4B + 4NaOH + 3O_2 = 4NaBO_2 + 2H_2O \quad (350–400^oC)$$

За звичайних умов взаємодіє лише з фтором, при нагріванні вище 400ºС – з іншими галогенами ($BHal_3$), вище 600ºС – з сіркою (B_2S_3), вище 700ºС згоряє в кисні (B_2O_3), при 900–1000ºС – з азотом (BN), при 2000ºС – взаємодіє з С (B_4C). З воднем безпосередньо не реагує.

При сильному нагріванні відновна активність бору виявляється по відношенні до таких стійких оксидів як SiO_2, P_2O_5:

$$3SiO_2 + 4B = 3Si + 2B_2O_3.$$

6. Металічні сполуки Бору

З металами утворює бориди складів: M_4B, M_2B, MB, M_3B_4, MB_2, MB_6, MB_{12}. Більшість боридів *d*– і *f*–елементів дуже тверді, термостійкі (2000–3000ºС) і хімічно стійкі. Бориди s–елементів хімічно активніші, розкладаються під дією кислот, утворюючи суміші боранів.

З боридів *d*–елементів виготовляють деталі реактивних двигунів, лопатки газових турбін.

7. Сполуки B (III)

Бор проявляє ступінь окиснення (+3) у сполуках з Hal, O, H, S, N. Бінарні сполуки мають кислотний характер, про що свідчить їх гідроліз і взаємодія з основними сполуками.

Галогеніди відомі для усіх галогенів. Одержуються прямою взаємодією. За звичайних умов BF_3 – газ, BCl_3, BBr_3 – рідини, BI_3 – тверда речовина.

У зв'язку із збільшенням довжини і зменшенням енергії зв'язку B–E в ряді BF_3– BCl_3–BBr_3–BI_3 стійкість сполук зменшується. Найбільше застосування мають BF_3 і BCl_3.

Одержують:

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 + CaSO_4 + 3H_2O$$

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$$

Гідролізують:

$$BHal_3 + HOH = H_3BO_3 + 3Hhal$$

BF_3 легко приєднує HF чи флуориди лужних металів, утворюючи $[BF_4]^-$. Тому його гідроліз відбувається:

$$4BF_3 + 3HOH = H_3BO_3 + 3HBF_4$$

Галогеніди бору димлять у вологому повітрі. Взаємодія BI_3 з H_2O відбувається з вибухом.

Оксид B_2O_3 існує у вигляді кількох модифікацій. Кристалічний B_2O_3 побудований з рівносторонніх трикутників BO_2 чи тетраедрів BO_4, плавиться при 450ºС, кипить при 2250ºС. Легко переходить в склоподібний стан і важко кристалізується. Боратне скло (йєнське: 7% B_2O_3; пірекс – 12% B_2O_3) відзначається високою термічною та хімічною стійкістю.

Одержують B_2O_3 зневодненням H_3BO_3. На відміну від SiO_2, ланцюги B–O–B досить легко руйнуються, тому B_2O_3 енергійно взаємодіє з водою з утворенням H_3BO_3.

Маючи понижену леткість, B_2O_3, як і SiO_2, витісняє при високих температурах інші леткіші кислотні оксиди з відповідних солей:

$$Na_2SO_4 + B_2O_3 = 2NaBO_2 + SO_3$$

Сульфід B_2S_3 – склоподібна речовина. Під дією води повністю гідролізує:

$$B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S$$

Нітрид BN утворюється при нагріванні простих речовин чи при взаємодії бору з амоніаком:

$$2B + 2NH_3 = 2BN + 3H_2$$

$$B_2O_3 + 3C + N_2 = 2BN + 3CO \quad (1000–1500^oC)$$

Існує в 2-х модифікаціях. Гексагональна графітоподібна («білий графіт» або біла сажа). Атоми В перебувають в стані sp^2–гібридизації. Атоми В і N чергуються. Напівпровідник, легко розшаровується на лусочки, вогнетривкий (Тпл ~ 3000ºС). Розкладається водою при нагріванні, краще – розбавленими кислотами.

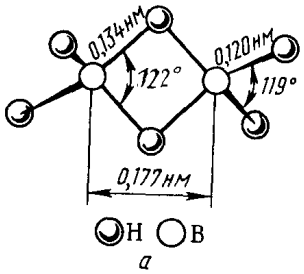
Інша модифікація – ельбор чи боразон – атоми В перебувають у стані sp^3–гібридизації. Кристалічна ґратка алмазу. Утворюється при нагріванні до 1800ºС і тиску 6–8 Гпа з гексагональної модифікації (як графіт → алмаз). Кристали боразону бувають безбарвними, або ж забарвлені від жовтого до чорного кольорів. Дуже твердий, деякі його зразки дряпають алмаз. Надзвичайно хімічно і термічно стійкий. Діелектрик.

Гідриди (борани) нагадують силани. Суміш боранів одержується при дії кислот на деякі хімічно активні бориди:

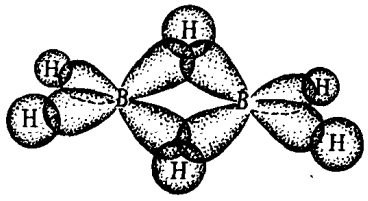
$$6MgB_2 + 12HCl = 6MgCl_2 + B_4H_{10} + 8B + H_2$$

Найпростіший боран BH_3 не існує. Це пояснюється його координаційним 劫ильно лужні劫 і неможливістю утворення делокалізованого π–зв'язку, який стабілізував би sp^2–гібридизацію атома В. Тому найпростішим бораном є B_2H_6. Загальний склад $\mathbf{B_nH_{n+4}}$ **і** $\mathbf{B_nH_{n+6}}$. B_2H_6, B_4H_{10} – гази, B_5H_9, B_6H_{10} – рідини.

Борани – сполуки з дефіцитом електронів. Наприклад, в B_2H_6 загальна кількість валентних електронів 12, тобто їх не вистачає на утворення 8-ми двохелектронних двохцентрових зв'язків. В B_2H_6 утворюються 2-х і 3-хцентровані зв'язки.



а



б

Дві групи BH_2 лежать в одній площині, а атоми В і Н зв'язані двохцентрованими двохелектронними зв'язками. Два центральних атоми Н розміщені симетрично над і під площиною і утворюють з атомами В трицентрові двохелектронні зв'язки – бананові. У молекулах інших боранів зустрічаються 4-х, 5-ти і більш складні зв'язки.

Борани хімічно активні. На повітрі самозаймаються і згоряють з виділенням великої кількості тепла. Тому їх використовують в якості ракетного палива.

Розкладаються водою, спиртами, лугами:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

$$B_2H_6 + 2KOH + 2H_2O = 2KBO_2 + 6H_2$$

Мають неприємний запах тухлих яєць. Отруйні!

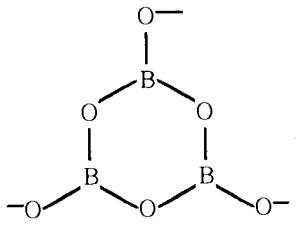
Аніонні комплекси B (III) – борати – найпростіші за складом: $[BF_4]^-$, флуорогідроксоборати $[BF_3OH]^-$, $[BF_2(OH)_2]^-$, флуорогідридоборати $[BF_2H_2]^-$, тетрагідридоборати $[BH_4]^-$. Усі відповідають sp^3–гібридизації атома B.

Тетрафлуороборати дуже різноманітні, подібні за структурою і розчинністю до перхлоратів ClO_4^-. Добре розчинні, за винятком $K[BF_4]$, $Rb[BF_4]$, $Cs[BF_4]$.

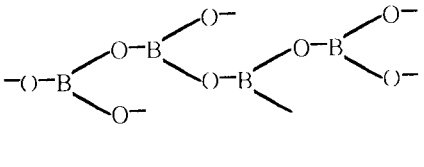
$H[BF_4]$ у вільному стані не виділений. Його розчин – сильна кислота. Одержують розчиненням H_3BO_3 у HF:

$$H_3BO_3 + 4HF = H[BF_4] + 3H_2O$$

Оксоборатні комплекси в основному полімерні. Найпростіші: циклічний метаборатний $(BO_2)_3^{3-}$ (зустрічається в кристалах KBO_2, $NaBO_2$); поліметаборатний $(BO_2^-)_n$ ($Ca(BO_2)_2$, $LiBO_2$) – утворює плоскі зигзагоподібні нескінченні ланцюги:



$(BO_2)_3^{3-}$



$(BO_2)_n^{n-}$

Більшість оксоборатів у воді нерозчинні. Виняток – солі *s*–елементів I-ої групи. Найбільш вживаний $Na_2B_4O_7$.

Оксоборати Гідрогену – білі кристалічні речовини. Гідроген ортоборат має шарувату структуру, в якій молекули H_3BO_3 зв'язані за рахунок водневих зв'язків. Тому в твердому стані H_3BO_3 – лусочки, жирні на дотик.

H_3BO_3 досить погано розчинна у воді. Це дуже слабка, одноосновна кислота. На відміну від звичайних кислот її кислотні властивості пов'язані не з відщепленням H^+, а з приєднанням OH^-:

$$B(OH)_3 + HOH = B(OH)_4^- + H^+$$

Одержують її гідролізом галогенідів, боранів. При нагріванні втрачає воду, переходячи в HBO_2, а далі – в B_2O_3:

$$H_3BO_3 \xrightarrow{t,\ -H_2O} HBO_2 \xrightarrow{t,\ -H_2O} B_2O_3$$

Якщо на поліборати діяти кислотою, то утворюється ортоборатна кислота:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

Навпаки, при нейтралізації H_3BO_3 надлишком лугу утворюються 却ильно лужн:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$$

Безводні борати одержують сплавлянням B_2O_3 чи H_3BO_3 з оксидами металів:

$$CaO + B_2O_3 = Ca(BO_2)_2.$$

Як і силікати, поліборати переходять у склоподібний стан. Так, при прожарюванні бури разом із солями чи оксидами деяких металів утворюються подвійні поліметаборати – так звані перлини бури – стекла,

часто забарвлені, наприклад, $NaBO_2 \cdot Cr(BO_2)_2$ – зелений, $2NaBO_2 \cdot Co(BO_2)_2$ – синій кольори:

$$\mathbf{Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 \cdot Co(BO_2)_2}$$

На властивості бури розчиняти оксиди металів базується використання її для виготовлення емалей, в аналітичній хімії для визначення ряду *d*-елементів.

Сульфідоборати одержуються при сплавлянні сульфідів металів із сульфідом Бору. Тіоборатні кислоти нестійкі, у водних розчинах легко розкладаються:

$$\mathbf{CaS + B_2S_3 = Ca(BS_2)_2}$$
$$\mathbf{Ca(BS_2)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HBS_2}$$
$$\mathbf{HBS_2 + 3H_2O = H_3BO_3 + 2H_2S}$$

ТЕМА 18
Алюміній та його сполуки

1. Загальна характеристика. Поширеність у природі, історія відкриття

Атом Алюмінію більший за розміром, ніж атом Бору, і має меншу енергію іонізації. Тому у нього металічні ознаки проявляються сильніше, ніж у B. Для Al найхарактерніший ступінь окиснення +3, КЧ = 4, 6.

Алюміній – типовий амфотерний елемент. Для нього характерне утворення (в залежності від pH розчину) як катіонних аквакомплексів $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, так і аніонних гідроксокомплексів $[Al(OH)_6]^{3-}$.

За поширеністю у земній корі займає третє місце (після O і Si) – ~ 7 ат.%. Складається з одного стабільного ізотопу. В земній корі міститься у вигляді сполук з Оксигеном. Це *боксит* – $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, *корунд* – Al_2O_3 (з домішками Cr – рубін, Ti чи Fe – сапфір), алюмосилікати: *каолін* – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, *кріоліт* – Na_3AlF_6.

Назва «*алюміній»* походить від слова *alumen* (галун), яке в свою чергу виникло за Ісидора (VII ст. н. е.), у зв'язку з застосуванням цієї речовини як протрави для фарбування. ***Пліній*** описує галуни і їх застосування і знаходить згадку про них ще в ***Геродота*** (V ст. до н. е.). Однак в той час галуни (тобто $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) не відрізняли від сполук з аналогічною дією, наприклад залізного купоросу. В чистому вигляді галуни були отримані, очевидно, алхіміками. *Земля*, яка була в основі галунів, тобто оксид алюмінію, була вперше отримана в 1754 році ***Маргграфом,*** і пізніше отримала назву ***глинозем.***

Гемфрі Деві в 1808 році визначив існування металу основи галунів, і назвав його ***алюміум***, а пізніше *алюмінум*. Протягом 1808—1810 років він намагався електролітично виділити цей метал з глинозему, проте це йому не вдалось.

Вперше отримати металічний алюміній вдалося датському фізику ***Гансу Крістіану Ерстеду*** в 1825 році, термічним відновленням безводного хлориду алюмінію амальгамою калію.

Цей спосіб був вдосконалений ***Фрідріхом Велером,*** який замість амальгами застосував чистий калій в 1827 році. Веллеру також належить перший приблизно точний опис властивостей металу.

У 1854 році ***Анрі Сент-Клер Девіль*** вдосконалив метод Веллера й налагодив промислове виробництво алюмінію. Девіль в процесі отримання алюмінію замінив калій

дешевшим натрієм, а також хлорид алюмінію сумішшю $AlCl_3$ з NaCl, за рахунок чого компоненти суміші знаходились в розплавленому стані. Досліди на заводі Жавеля завершились успішно і 18 липня 1855 року були отримані перші зливки металу масою 6-8 кг, які були показані на Всесвітній виставці в Парижі. В той час алюміній був настільки дорогим, що на виставці він був виставлений поряд з скарбами з державної казни, а імператор Наполеон III використовував посуд з алюмінію на державних прийомах.

У 1865 році російський вчений ***Микола Бекетов*** застосував реакцію взаємодії між кріолітом і магнієм для отримання алюмінію. Його спосіб мало чим відрізнявся від способу Девілля, але був простішим. В німецькому місті Гмелінгемі в 1885 році був збудований завод, який працював за методом Бекетова, де за п'ять років було отримано 58 т алюмінію — більше ¼ всього світового виробництва алюмінію протягом 1854—1890 років.

Добування алюмінію хімічним способом не могло забезпечити промисловість дешевим металом, тому дослідникам довелось шукати інших способів виробництва алюмінію.

Ще в 1854 році ***Бунзену*** вдалось отримати алюміній електролітичним шляхом, а саме електролізом подвійного хлориду натрію і алюмінію.

В 1886 році ***Пауль Еру*** в Франції і ***Чарльз Гол*** в США майже одночасно, незалежно один від одного запропонували добувати алюміній електролізом глинозему, розплавленого в кріоліті, чим започаткували сучасний спосіб добування алюмінію.

2. Проста речовина. Фізичні та хімічні властивості

Алюміній – сріблясто–білий метал ($T_{пл}$ = 660ºС, $T_{кип}$ ~ 2500ºС). Кристалізується в ГЦК. Володіє високою електро–, теплопровідністю, дуже пластичний.

Хімічно дуже активний. За звичайних умов вкритий міцною тонкою ($1 \cdot 10^{-5}$ мм) оксидною плівкою, яка дещо знижує його активність і визначає високу корозійну стійкість. Тому Al горить в кисні тільки при високій температурі. У порошкоподібному стані з хлором і бромом реагує за звичайних умов, з йодом – при нагріванні або ж в присутності води як каталізатора за звичайних умов. При 600ºС – з фтором, при 800ºС – з азотом, при 2000ºС – з вуглецем. З воднем не взаємодіє.

За рахунок великої спорідненості до O_2 (ΔG = –1582 кДж/моль) Al активно відновлює багато металів з оксидів – на цьому базується метод алюмотермії.

Як амфотерний елемент, Al розчиняється в розчинах кислот і лугів, утворюючи при цьому катіонні та аніонні комплекси:

$$2Al + 6H_2O + 6H_3O^+ = 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2$$

$$2Al + 6H_2O + 6OH^- = 2[Al(OH)_6]^{3-} + 3H_2$$

Якщо механічно чи амальгуванням зняти оксидну плівку, він енергійно взаємодіє з водою:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

На холоді стійкий до дії концентрованих H_2SO_4 і HNO_3 та дуже розведеної HNO_3. При нагріванні:

$$8Al + 30HNO_3 \text{ (дуже р.)} = 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

3. Одержання та застосування

У промисловості одержують електролізом розчину глинозему Al_2O_3 в розплаві кріоліту Na_3AlF_6. Електроліз Al_2O_3 можна представити схемою:

$$Al_2O_3 \leftrightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$
$$\text{На Kt (–): } Al^{3+} + 3e = Al^0$$
$$\text{На An (+): } 4AlO_3^{3-} - 12e = 2Al_2O_3 + 3°_2$$

По застосуванню алюміній займає одне з перших місць серед металів поряд із залізом. З нього виготовляють хімічну апаратуру, електропроводи, конденсатори. Алюмінієва фольга використовується в харчовій та фармацевтичній промисловості.

Основну масу алюмінію використовують для одержання легких сплавів – ***дюралюмін*** (94% Al), ***силумін*** (85–90% Al). Їх використовують в автомобілебудуванні, кораблебудуванні, авіаційній техніці. Їз алюмінієвого сплаву був виготовлений перший супутник Землі. Al, як легуюча добавка, використовується для надання багатьом сплавам жаростійкості.

4. Сполуки Al (III)

Характерні КЧ = 4 і 6, що відповідає тетраедричній та октаедричній координації структурних одиниць. Тому його бінарні сполуки AlF_3, $AlCl_3$, Al_2O_3, Al_2S_3, AlN, AlH_3 – полімерні.

Оксид Al_2O_3 існує у вигляді кількох модифікацій. Настійкіший α–Al_2O_3 (корунд). Висока міцність зв'язку Al–O–Al і щільна кристалічна структура визначають високу ентальпію утворення, температуру плавлення (2050ºC), твердість і вогнетривкість Al_2O_3. За твердістю корунд поступається лише алмазу, SiC і BN, застосовується як абразивний матеріал, в корундових кругах і наждаці. Штучні рубіни використовують як квантові генератори (лазери).

Кристалічна модифікація Al_2O_3 хімічно стійка, не взаємодіє з кислотами, водою. Лугами руйнується при тривалому нагріванні.

Краще реагує з концентрованими кислотами, лугами, при сплавлянні з лугами. карбонатами чи дисульфатами:

$$Al_2O_3 + 6HCl\ (к., гар.) = 2AlCl_3 + 3H_2O$$
$$Al_2O_3 + 2NaOH\ (к., гар.) + 3H_2O = Na[Al(OH)_4]$$
$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$
$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$
$$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = 3K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$$

Гідроксид $Al(OH)_3$ – полімерна сполука. Природний мінерал (*гідрарґіліт*) має шарувату структуру. Гідроксид, одержаний за обмінними реакціями, – драглистий білий осад. Свіжодобутий легко розчиняється як у кислотах, так і у лугах. Залежно від середовища утворюються катіонні чи аніонні комплекси:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrow Al(OH)_3 \leftrightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$$

При стоянні осад $Al(OH)_3$ поступово втрачає воду (старіє) і переходить в кристалічний $Al(OH)_3$. Кристалічний $Al(OH)_3$ одержують пропусканням CO_2 в лужний розчин алюмінатів:

$$Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3 + NaHCO_3$$

При прожарюванні боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ втрачає воду, перетворюючись в AlOOH (***беміт***) і, накінець, в Al_2O_3. Одна з форм дегідратованого гідроксиду **– *алюмогель*** – використовується як адсорбент.

З кислих розчинів виділяються кристалогідрати алюмінію, наприклад, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $MaI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Солі алюмінію розчинні у воді, за винятком $AlPO_4$.

У розчинах солі гідролізують. Гідроліз протікає:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + HOH = [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

За рахунок гідролізу сульфід, карбонат, ціанід алюмінію з водних розчинів отримати не вдається.

Сплавлянням $Al(OH)_3$ чи Al_2O_3 з лугами одержуються високомолекулярні метаоксоалюмінати найпростішого складу: M^IAlO_2, $M^{II}Al_2O_4$ ($MgAl_2O_4$ – *шпінель*, $BeAl_2O_4$ – *хризоберил*).

Алюмосилікати – силікати, в яких частина тетраедрів SiO_4^{4-} замінена на тетраедри AlO_4^{5-}. До алюмосилікатів належать польові шпати, наприклад, *ортоклаз* – $K[AlSi_3O_8]$, *альбіт* – $Na[AlSi_3O_8]$; слюди, наприклад, *мусковіт* – $KaI_2[AlSi_3O_{10}])(OH)_2$, *нефелін* – $(K, Na)[Al_2Si_2O_8]$.

Зокрема, нефелін використовують для одержання глинозему, соди, цементу. Виробництво базується на наступних реакціях. Нефелін спікають з вапняком при 1200ºС:

$$(K, Na)[Al_2Si_2O_8] + 2CaCO_3 = 2CaSiO_3 + NaAlO_2 + KalO_2 + 2CO_2$$

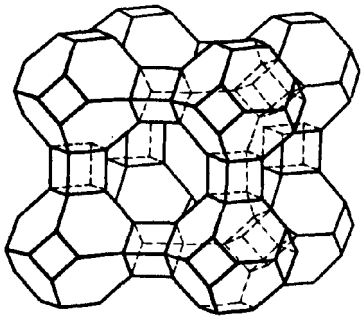
$$NaAlO_2 + KalO_2 + 4H_2O = Na[Al(OH)_4] + K[Al(OH)_4]$$

$$Na[Al(OH)_4] + K[Al(OH)_4] + CO_2 = NaHCO_3 + KHCO_3 + Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 = Al_2O_3 + H_2O$$

Випарюванням маточного розчину виділяють соду і поташ, а шлам $CaSiO_3$, одержаний раніше, іде на виробництво цементу. При виробництві 1 т Al_2O_3 одержують 1т содопродуктів і 7,5 т цементу. Таким чином, комплексна переробка дешевого нефеліну з дешевим вапняком дає можливість одержати такі цінні продукти як глинозем, сода, поташ і цемент.

Серед алюмосилікатів велике значення мають цеоліти. Їх склад виражається формулою: $\mathbf{M_xE_yO_{2y} \cdot \mathit{n}H_2O}$, M – Ca, Na, рідше Ba, Sr, K; E – Si або Al. У цеолітах тетраедри AlO_4^{5-} і SiO_4^{4-} об'єднані між собою атомами O в поліедри (кубооктаедри, куби). Завдяки такій будові вони мають вільні пустоти. В цих пустотах розміщуютьмя атоми M^+ чи M^{2+}, компенсуючи негативний заряд тетраедрів Al і Si. У них можуть включатися молекули води. Цеоліти можуть обмінювати H_2O на інші речовини (спирт, аміак тощо).



Ряд штучних цеолітів використовують як ***молекулярні сита***. Молекулярні сита поглинають речовини, молекули яких можуть розміститись у їхніх порожнинах (d = 0,3 – 1,3 нм): H_2, O_2, N_2 тощо. Використовуються для розділення вуглеводнів, суміші газів, осушування газів та рідин.

У цеолітах одні катіони можуть заміщуватись іншими. На цій властивості базується їх застосування як іонообмінників – катіонітів.

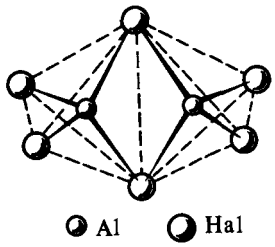
Сульфід Al_2S_3 одержують взаємодією простих речовин при температурі червоного розжарення. Це кристалічна речовина, яка повністю гідролізує, навіть, у вологому повітрі. При сплавлянні Al_2S_3 з основними сульфідами утворюються полімерні M^+AlS_2 і $M^{2+}(AlS_2)_2$.

Галогеніди – безбарвні кристалічні речовини. Утворюються взаємодією простих речовин. AlF_3 одержують дією HF на Al_2O_3 чи Al:

$$\mathbf{Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O}$$

$$\mathbf{Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO \ \ (500^oC)}$$

AlF_3 дуже відрізняється від решти галогенідів. Він має координаційну комірку (ReO_3 – примітивна кубічна, Re знаходиться у вершинах, O – на середині усіх ребер). тугоплавкий, хімічно неактивний. $AlCl_3$ має шарувату структуру, $AlBr_3$ і AlI_3 складаються з димерних молекул Al_2HaI_6 (конфігурація здвоєних тетраедрів з спільним ребром. Легкоплавкі, гігроскопічні, на повітрі розпливаються.



Галогеніди, за винятком AlF_3, дуже реакційно–здатні. При взаємодії з водою сильно гідролізують, але, на відміну від галогенідів неметалів, гідроліз їх неповний і оборотній (як солей металів).

З основними галогенідами легко утворюють галогеналюмінати: $M_3^+AlF_6$, $M_2^+AlF_5$, M^+AlHal_4. Наприклад. кріоліт Na_3AlF_6. В промисловості одержують дією HF на суміш $Al(OH)_3$ і соди:

$$\mathbf{2Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3 + 12HF = 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 9H_2O}$$

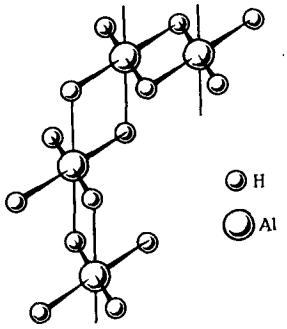
Гідрид (алан) $(AlH_3)_n$ – полімерна сполука, білий порошок, розкладається при нагріванні. Утворюється при дії $AlCl_3$ на ефірні розчини гідридоалюмінатів:

$$\mathbf{3Li[AlH_4] + AlCl_3 = 4AlH_3 + 3LiCl}$$

Як і гідриди бору, алан – сполука з дефіцитом електронів. Має сітчасту будову. Атоми Al перебувають в октаедричному оточенні з атомів H і кожна пара сусідніх атомів Al зв'язана двома трицентровими двохелектронними зв'язками через атоми H зверху і знизу площини сітки з атомів Al.

Взаємодіє з основними гідридами в ефірному розчині:

$$\mathbf{AlH_3 + LiH = Li[AlH_4].}$$



Гідридоалюмінати – білі тверді речовини. Їх стійкість менша, ніж у однотипних гідридоборатів. Водою бурхливо розкладаються. Сильні відновники. Використовуються (особливо $Li[AlH_4]$) в органічному синтезі.

Наведений огляд сполук ілюструє, що у порівнянні з бором у алюмінію ознаки металічного елемента посилюються. Зокрема, на відміну від кислотних сполук Бору однотипні сполуки Алюмінію (III) виявляють амфотерні властивості.

ТЕМА 19
Підгрупа Галію

1. Загальна характеристика

Елементи підгрупи Галію розміщуються одразу після *d*–елементів, а на властивості Tl має вплив і *f*–стиск. Тому від Al до Ga радіус атома зменшується, а від In до Tl розмір зростає незначно, енергія іонізації дещо зростає.

	B	Al	Ga	In	Tl
радіус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
E, eB	8,3	5,99	6,0	5,79	6,11
Тпл, ºС	2075	660	29,8	156	304
Ткип, ºС	3700	2500	2205	2000	1475
вміст, мас. %	$3\cdot10^{-4}$	8,8	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$

Як і у попередніх підгрупах *p*–елементів, з ростом порядкового номера участь s^2–електронів в утворенні зв'язку зменшується. Особливо інертна $6s^2$ пара. Тому для Tl стійкий ступінь окиснення +1.

Ga, In і Tl самостійних мінералів практично не утворюють. Для Талію відомий рідкісний мінерал *лорадит* – $TlAsS_2$. Вони є розсіяними елементами і входять до складу деяких поліметалічних руд. Мають по два природних ізотопи.

2. Історія відкриття

Французький хімік ***Поль Еміль Лекок де Буабодран*** увійшов в історію як відкривач трьох нових елементів: Галію (1875), Самарію (1879) і Диспрозію (1886). Перше з цих відкриттів принесло йому славу. У той час за межами Франції він був мало відомий. Йому було 38 років, займався він переважно спектроскопічними дослідженнями. Спектроскопістом Лекок де Буабодран був вмілим, і це, зрештою, призвело до успіху: всі три свої елементи він відкрив методом спектрального аналізу. У 1875 році Лекок де Буабодран досліджував

спектр цинкової обманки, привезеної з П'єрфіта (Піренеї). У цьому спектрі і була виявлена нова фіолетова лінія. Нова лінія свідчила про присутність у мінералі невідомого елемента і Лекок де Буабодран доклав максимум зусиль, щоб цей елемент виділити. Зробити це виявилося непросто: вміст нового елемента в руді був менше 0,1 %, і багато в чому він був подібний до цинку. Після тривалих дослідів вченому вдалося все-таки отримати новий елемент, але в дуже невеликій кількості. Настільки невеликому (близько 0,01 мг), що вивчити його фізичні та хімічні властивості Лекок де Буабодран зміг небагато. Проте, переробивши 435 кг сировини, він зміг отримати 0,65 грамів галію.

Варто зазначити, що ще у 1871 році ***Менделєєв*** передбачив існування Галію, базуючись на відкритому ним Періодичному законі. За схожість, він назвав галій ека-алюмінієм. Хоча Буабодран, за його словами, не знав про передбачення Менделєєва на початку своїх дослідів, дізнавшись про них, він перевірив і підтвердив, що властивості нововідкритого елементу і ека-алюмінію збігаються.

Назва елементу походить від латинської назви ***Франції*** — ***Галлія***. Існує версія, що Буабодран увіковічив власне ім'я — Лекок — у назві нового елементу, адже *le coq* перекладається з французької як півень — *gallus.*

Вперше індій виявили німецькі хіміки ***Фердинанд Райх*** та ***Теодор Ріхтер*** в 1863 році, проводячи спектроскопічний аналіз цинкової обманки. В 1864 році Ріхтеру вдалося виділити незначну кількість цього металу. Назва елементу походить від слові ***індиго***, оскільки спектроскопічна лінія Індію має колір індиго.

Талій відкритий у 1861 р. 劫ильн. Фізиком і хіміком ***Вільямом Круксом*** за 劫ильно лу характерноюїзеленої лінієї в спектрі (звідси назва: від грецьк. *Thallós* — молода, зелена гілка). Чистий металічний талій незалежно одержаний ***Круксом*** і франц. Хіміком ***Клодом-Огюстом Ламі*** в 1862 р. Назву елемент отримав за характерними зеленими лініями свого спектру.

3. Прості речовини. Фізичні та хімічні властивості

Ga, In і Tl – легкоплавкі сріблясто–білі метали, дуже м’які. In і Tl ріжуться ножем, Ga дещо твердіший.

Індій, на відміну від інших блискучих металів, найбільш рівномірно відбиває світло, тому використовується для виготовлення дзеркал.

Галій серед усіх відомих речовин має найбільший температурний інтервал існування в рідкому стані (29,8 – 2250ºС), тому його використовують для виготовлення термометрів для вимірювання високих температур.

Як і алюміній, Ga та In на повітрі вкриті міцною оксидною плівкою і тому практично не змінюються. Tl повільно окиснюється.

При накалюванні енергійно взаємодіють з киснем та сіркою. З галогенами, за винятком йоду, взаємодіють при звичайній температурі. З йодом – при нагріванні.

В електрохімічному ряді напруг розміщені до водню, тому Ga та In розчиняються в розведених кислотах–неокисниках з виділенням водню. Tl в HCl не розчиняється, бо утворюється нерозчинний у воді TlCl. У холодній воді Ga та In не розчиняються, а Tl повільно взаємодіє з утворенням TlOH. Ga розчиняється у гарячій воді з утворенням $Ga(OH)_3$.

Ga, як і Al, добре розчиняється у лугах:

$$2Ga + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Ga(OH)_6] + 3H_2$$

In і, особливо Tl, за відсутності сильних окисників стійкі до дії лугів.

Одержують їх складною хімічною переробкою поліметалічних руд. Після багаторазової переробки і очищення з руд виділяють оксиди чи хлориди, які хімічним чи електрохімічним методом відновлюють до металів.

4. Сполуки металів (III)

Найхарактерніші КЧ = 6, рідше 4.

Оксиди Ga_2O_3 (білий), In_2O_3 (жовтий) одержують взаємодією простих речовин. Tl_2O_3 (коричневий) – із сполук Tl (III) чи окисненням Tl_2O озоном чи киснем при 200ºС.

У воді практично не розчинні. В ряді Ga_2O_3 – In_2O_3 – Tl_2O_3 посилюються основні властивості. Тому, Ga_2O_3 розчиняється при нагріванні в концентрованих лугах, In_2O_3 взаємодіє з лугами при спіканні. Усі добре розчиняються у кислотах:

$$\mathbf{Ga_2O_3 + 2NaOH\ (к.,\ гар.) + 3H_2O = 2Na[Ga(OH)_4]}$$

$$\mathbf{In_2O_3 + 2NaOH\ (спік.) = 2NaInO_2 + H_2O}$$

$$\mathbf{E_2O_3 + 6HCl = 2Ecl_3 + 3H_2O}$$

Гідроксиди $E(OH)_3$ одержують як і $Al(OH)_3$.

У $Ga(OH)_3$ (білий) – основна і кислотна функції виражені однаково. Розчиняється і в лугах, і у кислотах, утворюючи $[Ga(OH)_6]^{3-}$ чи $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$.

У $In(OH)_3$ переважають основні властивості: з кислотами реагує легко (наприклад, $In_2(SO_4)_3$), з лугами – при спіканні, утворюючи, наприклад, $NaInO_2$. $Tl(OH)_3$ виявляє основні властивості.

Галогеніди нагадують галогеніди Al. EF_3 мають координаційну комірку, ECl_3 – шарувату, EBr_3, EI_3 і $GaCl_3$ – молекулярну димерну.

Галогеніди – кислотні сполуки. З основними галогенідами утворюють комплекси $M_3^{+1}[EHal_6]$, $M^{+1}[EHal_4]$. Для галію, як і для алюмінію, найхарактерніші флуорокомплекси, для індію і талію – хлоро– і бромокомплекси.

Гідриди EH_3 – полімерні. Кислотні сполуки. У неводних розчинах утворюються гідридогалати:

$$\mathbf{4LiH + GaCl_3 = Li[GaH_4] + 3LiCl}$$

В ряді $[BH_4]^-$ – $[AlH_4]^-$ – $[GaH_4]^-$ стійкість комплексів падає. $[BH_4]^-$ стійкий у водних розчинах, солі $[AlH_4]^-$ і $[GaH_4]^-$ активно гідролізують, іноді з вибухом:

$$\mathbf{EH_4^- + 4H_2O = 4H_2 + E(OH)_3 + OH^-}$$

Сполуки Tl (III) – сильні окисники:

$$\mathbf{Tl^{3+} + 2e = Tl^+,\ \varphi^o = 1{,}25\ В.}$$

$$\mathbf{TlCl_3 = TlCl + Cl_2 \quad (150^oC)}$$

$$\mathbf{Tl_2O_3 + H_2O_2 = 2TlOH + O_2 + H_2O}$$

Елементи головної підгрупи III-ої групи утворюють з *p*–елементами V-ої групи сполуки типу $A^{III}B^{V}$. Ці сполуки є ізоелектронними простим речовинам *p*–елементів IV-ої групи. У більшості сполук $A^{III}B^{V}$ атоми перебувають у стані sp^3–гібридизації, тобто у тетраедричній координації (як у сфалериті чи вюртциті).

Така ж імітація структури простих речовин *p*–елементів IV-ої групи спостерігається і для сполук складу $A^{II}B^{VI}$ і $A^{I}B^{VII}$. Усі ці типи сполук утворені хімічними елементами, рівновіддаленими від IV-ої групи.

Поєднання елементів, які приводять до утворення бінарних сполук з тетраедричною координацією атомів:

I	II	III	**IV**	V	VI	VII
		B	**C**	N		
		Al	**Si**	P	S	
	Zn	Ga	**Ge**	As	Se	
Ag	Cd	In	**α–Sn**	Sb	Te	I

Тетраедричну структуру має і велика група потрійних сполук типу $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ ($ZnSiP_2$, $CdGeAs_2$, $ZnGeAs_2$), $A^{I}B^{III}C^{VI}_2$ ($CuInS_2$, $AgGaSe_2$). Для них характерна структура халькопіриту $CuFeS_2$. Усі, як бінарні, так і тернарні сполуки, є похідними від структури алмазу і виявляють напівпровідникові властивості. Тому їх називають ***алмазоподібними напівпровідниками***.

5. Сполуки (I)

Для Tl (I) відомо багато сполук, похідні Ga (I) та In (I) – нестійкі і є сильними відновниками.

Іон Tl^+ має радіус (0,144 нм) близький до радіусу іонів K^+ (0,133 нм), Rb^+ (0,146 нм) і Ag^+ (0,126 нм). Тому хімія сполук Tl (I) нагадує хімію лужних металів і хімію Аргентуму.

Сполуки Tl (I) – переважно іонні, характеризуються високими КЧ = 6, 8. Наприклад, TlF має структуру NaCl (КЧ = 6); TlCl, TlBr, TlI – CsCl (КЧ = 8). Більшість розчинні у воді, погано розчинні TlCl, TlBr, TlI, Tl_2S.

За хімічною природою – основні. Вони або не гідролізують, або, гідролізуючи, створюють лужне середовище.

Оксид Tl_2O (чорний) добре розчиняється у воді:

$$\mathbf{Tl_2O + H_2O = 2TlOH}$$

Гідроксид TlOH (жовтий) – сильна основа, але, на відміну від KOH:

$$\mathbf{2TlOH = Tl_2O + H_2O\ (100^oC)}$$

Цим від подібний до Ag.

Як і для лужних металів, для Tl (I) комплексоутворення не характерне. В реакціях комплексоутворення іон Tl^+ переходить у зовнішню сферу:

$$\mathbf{3TlCl + TlCl_3 = Tl_3[TlCl_6]}$$

Як і сполуки Аргентуму (I), сполуки Талію (I) володіють світлочутливістю: при освітленні розкладаються. Дією сильних окисників похідні Tl (I) можна перевести у сполуки Tl (III):

$$\mathbf{Tl_2S + 18HNO_3\ (к., гар.) = 2Tl(NO_3)_3 + 12NO_2 + H_2SO_4 + 8H_2O}$$

Сполуки Галію, Індію і, особливо, Талію отруйні!

ТЕМА 20
Підгрупа Скандію

1. Загальна характеристика

d–Елементи III групи – повні електронні аналоги. Вони є, кожен у своєму періоді, першими *d*–елементами, оскільки у них починається заповнення *d*–орбіталі (*n*–1) (передостаннього) підрівня.

Наявність лише одного електрона в *d*–стані зумовлює малу стійкість d^1s^2–конффігурації і відображається на всіх властивостях елементів підгрупи Sc. Зокрема, на відміну від інших *d*–елементів, елементи підгрупи Скандію виявляють постійний ступінь окиснення +3.

У ряді елементів B–Al–Sc–Y–La–Ac (на противагу ряду B–Al–Ga–In–Tl) атомні та іонні радіуси зростають монотонно.

	B	Al	Sc	Y	La	Ac
r, нм	0,091	0,143	0,164	0,181	0,187	0,203
$r(E^{3+})$, нм	0,021	0,057	0,083	0,097	0,104	0,111
Тпл, ºС			1541	1528	920	1050
φº, В			–2,08	–2,37	–2,52	–2,6

	B	Al	Ga	In	Tl
r, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171

Таким чином, варто очікувати, що в ряді B–Al–Sc–Y–La–Ac властивості однотипних сполук повинні змінюватись монотонно, на відміну від ряду B–Al–Ga–In–Tl. Це підтверджується, наприклад, співставленням сум перших трьох енергій іонізацій атомів та ентальпій утворення сполук елементів підгрупи Sc і елементів головної підгрупи III групи (рис. 1, табл..):

	B	Al	Sc	**Ga**
$E_1+E_2+E_3$, еВ	68,9	51,3	42,5	**55,2**

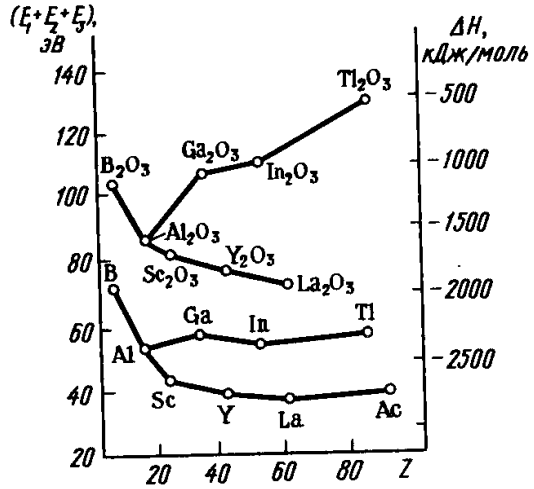


Рис. 1. Сума перших 3-х енергій іонізації атомів та ентальпій утворення оксидів E_2O_3 елементів III групи

У ряді B–Ac спостерігається монотонна зміна цих величин, в ряді B–Tl – зменшення від B до Al, а потім зростання до Ga, зменшення до In і незначне зростання до Tl (E_i). *Ця закономірність є прикладом* ***вторинної періодичності.***

У ряді B–Ac посилюються ознаки металічності елементів. Sc нагадує Al і є амфотерним елементом, його аналоги за властивостями наближаються до лужно–земельних металів.

2. Історія відкриття

Д. І. Менделєєв передбачив існування елемента «Екабор» в 1869 році. ***Ларс Фредрік Нільсон*** і його команда виявили цей елемент в мінералах ***евксеніт*** та ***гадолініт.*** Нільсон видобув 2 грами оксиду скандію високої чистоти. Він назвав елемент ***Скандій***, від латинської назви *Scandia* що означає «Скандинавія». Нільсон мабуть не знав про передбачення Менделєєва, але інший хімік ***Пер Теодор Клеве*** підтвердив передбачення Менделєєва. Металевий скандій був отриманий вперше в 1937 році шляхом електролізу з евтектичної суміші хлоридів калію, літію та скандію при 700-800 С. Перший фунт 99% металічного скандію було отримано 1960 року. Використовувати скандій для легування алюмінієвих сплавів почали після 1971 року.

У 1787 році Карл ***Арреніус*** знайшов у закинутій шахті неподалік від шведського містечка ***Іттербю*** невідомий раніше мінерал, що отримав назву ***ітербіт*** і надіслав його фінському хіміку ***Югану Ґадоліну,*** тому що підозрював наявність у ньому вольфраму. Гадолін, проаналізувавши ітербіт у 1794 році, встановив, що на 38 % він складається з оксиду невідомого раніше елементу. У 1797 році ***Андерс Ґустаф Екеберг*** отримав цей оксид в чистому вигляді. Новий елемент отримав назву ***Ітрій***, а мінерал ітербіт, за заслуги Гадоліна, пізніше був перейменований у гадолініт.

Виділення чистого ітрію було вкрай важким. Лише у 1824 році ***Фрідріх Велер*** отримав металевий ітрій (хоча і з великою кількістю домішок) відновивши його калієм з хлориду ітрію.

Через деякий час виявилося, що у «ітрієва земля» містить не один новий елемент. У 1843 році ***Карл Ґустав Мосандер*** розділив її на три окремих оксиди, білий, коричневий і рожевий, що містили три нових елементи, які отримали назви від частин слова Іттербю: ***Ітрій*** (білий), ***Тербій*** (коричневий) і ***Ербій*** (рожевий). Пізніше було встановлено, що «ербій» в свою чергу містить в собі ще чотири нових елементи — ***Ітербій, Тулій, Скандій і Лютецій.***

1803 році ***Єнс Якоб Берцеліус*** досліджуючи мінерал ***церит*** виділив з нього нову землю, що назвали ц*ерієвою*. Довгий час церій вважали чистим металом, проте у 1826 році ***Карл Ґустав Мосандер***, учень Берцеліуса, досліджуючи церієву землю, дійшов до висновку, що вона містить більш ніж один метал. Але лише у 1839 році Мосандеру вдалося виділити з церію новий метал. Для цього він нагрів нітрат церію, після чого розчинив сіль, що почала розкладатися у розбавленій азотній кислоті, і виділив з розчину новий метал під час перекристалізації. ***Мосандер*** назвав новий метал ***Лантан***, від грец. λανθάνειν — "бути захованим", оскільки 36 років лантан лишався непоміченим у церії. Того ж року ***Аксель Ердманн***, виявив лантан у знайденому ним у Норвегії мінералі, який він назвав мозандритом. Порівняно чистий лантан було отримано лише в 1923 році.

Актиній був відкритий у 1899 французьким хіміком ***А. Деб'єрном*** (один з небагатьох добровільних помічників П'єра і Марії Кюрі в їх дослідженнях радіоактивних елементів) у відходах від переробки уранової смоли, з якої видалили полоній та радій. Новий елемент був названий А***ктинієм***. Незабаром після відкриття Деб'єрна незалежно від нього німецький радіофізик Ф. Гізель з такої ж фракції уранової смоли, яка містить рідкісноземельні елементи, отримав сильно радіоактивний елемент і запропонував йому назву «***Еман***». Подальше дослідження показало ідентичність препаратів, отриманих Деб'єрном і Гізелем, хоча вони спостерігали радіоактивне випромінювання не самого актинію, а продуктів його розпаду — ^{227}Th і ^{230}Th. Назва «***Актиній***» походить від грецького «ακτίνα» — промінь, блиск, сяйво.

3. Прості речовини

У земній корі елементи підгрупи Sc дуже розсіяні (~ 10^{-4} ат.%). Окремих мінералів не утворюють. Тому одержати їх у вільному стані дуже важко (як домішки: монацит – RPO_4, Th – в Індії, Скандинавії).

Прості речовини – білі метали, досить тугоплавкі. La і Ac на повітрі швидко тьмяніють, вкриваючись плівкою оксидів (La зберігають в маслі).

За своєю активністю поступаються лише лужним та лужно–земельним металам. У ряді Sc-Y–La–Ac хімічна активність помітно зростає. При нагріванні всі вони реагують з неметалами, при сплавлянні – з металами.

У ряді напруг знаходяться далеко попереду H. Sc з холодною водою не взаємодіє (гарячою), La при звичайних умовах повільно її розкладає:

$$\mathbf{2La + 3H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2}$$

Усі метали легко взаємодіють з розведеними кислотами. Зокрема, відновлюють HNO_3 до NH_4NO_3:

$$\mathbf{8E + 30HNO_3 = 8E(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O}$$

З малоактивними неметалами утворюють тугоплавкі сполуки типу інтерметалідів, наприклад, ScB_2, LaB_6, Esi_2, LaC_2, ScC.

Одержують електролізом розплавів хлоридів або металотермічним методом (часто одержують суміш металів – *мішметал*).

4. Сполуки (III)

Відповідно до посилення в ряді Sc-Y–La–Ac ознак металічності, в тому ж ряді послаблюються кислотні та посилюються основні ознаки сполук.

Сполуки E (III) – білі кристалічні речовини. Структури характеризуються високими КЧ = 7, 8, 9. (Наприклад, КЧ (La) в $LaCl_3$, $La(OH)_3$ = 9, в La_2S_3, La_2O_3, LaN = 8.)

У воді розчинні нітрати, 却ильно лужн (окрім флуоридів). Погано розчинні гідроксиди, фосфати, карбонати, силікати. Як і для *s*–елементів II групи розчинність сульфатів в ряді Sc–Ac зменшується.

Оксиди E_2O_3 – тугоплавкі білі кристалічні речовини. У ряді Sc_2O_3–Ac_2O_3 активність взаємодії з водою посилюється. Так, Sc_2O_3 взаємодіє лише з гарячою H_2O; взаємодія La_2O_3 з водою супроводжується виділенням тепла (*гасіння*):

$$\mathbf{La_2O_3 + H_2O = 2La(OH)_3,\quad \Delta H^o<0}$$

У цьому ж ряді посилюються основні властивості оксидів. Sc_2O_3 при спіканні взаємодіє з основними оксидами:

$$\mathbf{Sc_2O_3 + CaO = CaScO_2}$$

У ряді ***гідроксидів*** також посилюються основні властивості. $Sc(OH)_3$ – амфотерний, при нагріванні взаємодіє з концентрованими лугами:

$$\mathbf{Sc(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Sc(OH)_6]}$$

$$\mathbf{Sc(OH)_3 + 3HCl = ScCl_3 + 3H_2O}$$

$La(OH)_3$ – досить сильна основа. Легко взаємодіє з кислотами, поглинає CO_2, при взаємодії з амоніачними сполуками витісняє з них амоніак:

$$\mathbf{La(OH)_3 + 3NH_4Cl = LaCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O}$$

У ряді ***галогенідів*** також посилюються основні властивості. Так, до утворення комплексних галогенідів у розчинах схильний лише ScF_3, утворюючи при цьому $M_3[ScF_6]$. YF_3 – сплавлянням з флуоридами Cs, Rb.

Як і для Al (III), флуориди Sc і його аналогів суттєво відрізняються від інших галогенідів: вони тугоплавкі, негігроскопічні, у воді не розчиняються. Інші ж галогеніди – гігроскопічні, у воді гідролізують, утворюючи при цьому полімерні оксогалогеніди EOHal.

Подібно до Алюмінію, Sc і його аналоги утворюють подвійні солі, наприклад, $M^{+1}[E(SO_4)_2]$, $M^{+1}{}_2[E(NO_3)_5]$, $M^{+1}[E(CO_3)_2]$. Утворенням подвійних солей пояснюється розчинення карбонатів Sc і його аналогів у насичених розчинах карбонатів лужних металів і амонію:

$$K_2CO_3 + La_2(CO_3)_3 = 2K[La(CO_3)_2].$$

З наведеного огляду випливає, що Sc і його аналоги за властивостями нагадують *s*–елементи, тобто є перехідними між *s*– і *d*–елементами великих періодів.

ТЕМА 21
f – Елементи. Лантаноїди

1. Загальна характеристика

f–Елементи належать до перехідних елементів. Вони розміщені в 6–му (4*f)* і 7–му періодах (5*f)* Періодичної системи. **4*f***–елементи об'єднуються в родину ***лантаноїдів*** (Ln), типовим представником яких є Лантан, тому його часто теж включають до неї. **5*f***–елементи – ***актиноїди***.

Електронну конфігурацію атомів Ln можна виразити формулою:

$$4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2.$$

У них добудовується третій ззовні шар (4*f*–підрівень) при однаковому числі електронів на зовнішньому ($6s^2$) і у більшості з них передостанньому рівні – $5s^25p^6$.

Виявлено, що при великій енергетичній близькості **4*f***– і **5*d*–**станів для Ln **4*f***–стан є більш енергетично вигідним, тому у них відбувається перехід **5*d*–**електрону (крім Гадолінію), на відміну від Лантану, у **4*f***–стан.

За характером заповнення **4*f***–орбіталей електронами лантаноїди поділяються на ***підродини***. Перші сім елементів (Ce – Gd), у яких, за правилом Хунда, **4*f***–орбіталі заповнюються по 1 електрону, об'єднуються у ***підродину Церію***; інші 7 елементів (Tb – Lu), у яких відбувається заповнення **4*f***–орбіталі по 2–му електрону, об'єднуються у ***підродину Тербію***:

						La
						$4f^05d^1$
Ce	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**
$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^75d^1$
Tb	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
$4f^{7+2}$	$4f^{7+3}$	$4f^{7+4}$	$4f^{7+5}$	$4f^{7+6}$	$4f^{7+7}$	$4f^{14}5d^1$

Як видно, додатковий електрон у Gd і Lu, як і у La, знаходиться на **5*d*–**підрівні.

При незначному збудженні один з **4*f*–**електронів (рідше –2) переходить в **5*d*–**стан. Інші ж **4*f*–**електрони, екрановані від зовнішнього впливу $5s^25p^6$–

електронами, на хімічні властивості більшості лантаноїдів суттєвого впливу не виявляють.

Таким чином, властивості лантаноїдів в основному визначають $\mathbf{5d^1 6s^2}$**–** електрони. Тому лантаноїди виявляють велику подібність з *d*–елементами ІІІ-ої групи – Sc і його аналогами. Найбільш подібними до них є Y і La, атомні та іонні радіуси яких близькі до значень цих величин для сімейства.

Оскільки відмінність у електронній будові виявляється аж у 3-му ззовні шарі, лантаноїди за властивостями дуже схожі між собою. Разом з Y, La, а також і Sc їх об'єднують у родину ***РЗМ*** *(рідкісноземельні метали)*. Поділяють на ***церієві*** елементи, до яких відносяться **La, Ce–Eu** та ***ітрієві*** – **Y**, **Gd–Lu,** так як Y схожий на Tb і Dy.

При винятковій подібності властивостей лантаноїдів, вони, все ж таки, відрізняються. При цьому деякі властивості змінюються монотонно, інші – періодично. Зокрема, *поступове зменшення в ряді Ce–Lu атомних та іонних радіусів (при стрибках для **Eu** та **Yb**) викликане ефектом **лантаноїдного стиску***.

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	**Eu**	Gd
r, нм	0,183	0,182	0,182	0,180	0,181	**0,202**	0,179
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	**Yb**	Lu
r, нм	0,177	0,177	0,176	0,175	0,174	**0,193**	0,174

*Періодичний характер заповнення **4f**–орбіталі спочатку по одному, а потім по 2–му електрону визначає **внутрішню періодичність** у зміні властивостей елементів та їх сполук*.

Оскільки у лантаноїдів валентними, в основному, є $\mathbf{5d^1 6s^2}$**–**електрони, стійкий ступінь окиснення для них +3. Однак елементи, розміщені біля Лантану ($\mathbf{4f^0}$), Гадолінію ($\mathbf{4f^7}$) і Лютецію ($\mathbf{4f^{14}}$) виявляють і інші ступені окиснення. Для Ce ($\mathbf{4f^2 6s^2}$) характерний і ступінь окиснення +4. Це пов'язано з переходом 2–х ***4f***–електронів у **5*d***–стан. З тієї ж причини і Pr може виявляти цей ступінь окиснення, хоча для нього він менш характерний, ніж для Ce. Навпаки, Er, який має 7 ***4f***–електронів ($\mathbf{4f^7 6s^2}$**),** може виявляти ступінь окиснення +2. Аналогічно проявляють себе і елементи підродини Тербію:

Ce	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**
+3, +4	+3, +4 (+5)	+3	+3	+3, +2	+3, +2	+3
Tb	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
+3, +4	+3, (+4)	+3	+3	+3, (+2)	+3, +2	+3

Відмінності у властивостях елементів, пов'язані з лантаноїдним стиском і характером заповнення *4f*–орбіталей, невеликі. Однак вони мають важливе значення, зокрема, для розділення металів.

2. Прості речовини

За вмістом у земній корі не поступаються таким елементам як Йод, Стибій, Арсен і Купрум ($5\cdot10^{-3}$ – $8\cdot10^{-5}$%). Але вони дуже розсіяні у природі. Відомо більше 200 мінералів, що містять РЗМ. Лантаноїди з парними

порядковими номерами є більш поширеними. Найважливіші мінерали: *монацит* – RPO_4, *бастнезит* – $RFCO_3$, *лопарит* – $(Na, Ca, R)_2(Ti, Nb, Ta)_2O_6$.

Pm – радіоактивний елемент, в земній корі майже не зустрічається. Був виявлений у 1947 році в продуктах поділу ядер урану в атомних реакторах.

Великі поклади елементів зосереджені в Індії, Китаї, Бразилії, Австралії, США, Скандинавії, Африці, на Кольському півострові, Уралі, Казахстані, Україні (Донецька область).

Походження назв елементів

Tm – стара назва Скандинавії – Туле;

Ho – на честь міста Стокгольм;

Tb, Er, Yb, Y – від назви міста Ітербі;

Lu – стара назва столиці Франції (латинська);

Sc – Скандинавія;

Pr – грецькою – світло–зелений близнюк;

Nd – новий близнюк (були розділені австрійським хіміком Ауером з гіпотетичного елементу Дидиму (грецькою – близнюк);

Ce – астероїд Церера;

Th – древньоскандинавський бог війни Тор;

Sm – знайдений в мінералі самарскіті, який названий на честь гірничого інженера Самарського;

Gd – на честь фінського хіміка Юхана Гадоліна;

Dy – грецькою – важкодоступний.

За рахунок подібності властивостей розділення елементів – одна з найважчих задач хімічної технології. В наш час Ln розділяють за допомогою йонно–обмінних смол, екстракцією сполук органічними розчинниками, а також розділенням, яке базується на зміні ступенів окиснення деяких елементів.

У металічному вигляді одержують відновленням 劫ильно лужні кальцієм в інертній атмосфері.

Прості речовини – тугоплавкі сріблясто–білі метали (Pr і Nd мають жовтуватий відтінок).

Порівнюючи деякі фізичні константи (густину, $T_{пл}$ і $T_{кип}$), видно, що від Ce до Lu у зміні цих властивостей проявляється внутрішня періодичність (ρ – зростає, $T_{пл}$ – зростає, $T_{кип}$ – зменшується).

	Ce	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**
ρ	6,77	6,77	6,91	7,26	7,54	**5,24**	7,89
Тпл	804	932	1016	1170	1072	**825**	1312
Ткип	3450	3512	3027	3000	1788	**1559**	3280
	Tb	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
ρ	8,27	8,56	8,8	9,07	9,32	**7,02**	9,85
Тпл	1357	1409	1470	1520	1545	**824**	1660
Ткип	3227	2587	2707	2880	1947	**1211**	3410

Найменші значення цих величин припадають на **Eu і Yb.** Це пояснюється тим, що внаслідок стійкої конфігурації $4f^7$ *і* $4f^{14}$ в утворенні зв'язків у цих елементів беруть участь лише $6s^2$–електрони.

За хімічною активністю РЗМ поступаються лише лужним і лужно–земельним металам. Серед самих РЗМ активність від Ce до Lu зменшується.

Компактні метали досить стійкі у сухому повітрі, у вологому – швидко тьмяніють. При нагріванні до 200–400ºС спалахують на повітрі і згоряють з утворенням суміші оксидів та нітридів. Ce – піrофорний (здатність самозайматись на повітрі за відсутності нагрівання). Піrофорність Ce використовується для одержання піrофорних сплавів – кременів запальничок, трасуючих куль.

Взаємодіють з галогенами, при нагріванні – з азотом, сіркою, силіцієм, фосфором, воднем, багатьма металами.

РЗМ витісняють водень з води, особливо гарячої, активно взаємодіють з кислотами. З HF і H_3PO_4 не взаємодіють за рахунок утворення захисних плівок нерозчинних солей. У лугах не розчиняються.

3. Сполуки (III)

Відомі численні бінарні сполуки – E_2O_3, $Ehal_3$, E_2S_3, EN, EH_3 – і різні солі.

КЧ для РЗМ, на відміну від *d*–елементів, можуть перевищувати 9 і бути 10–14, що пояснюється участю в утворенні зв'язків *f*–刧ильно луж.

Цікавою є закономірна зміна забарвлення іонів E^{3+} в залежності від кількості електронів на *f*–підрівні. Так, іони з конфігурацією **$4f^0$, $4f^7$, $4f^{14}$, а також $4f^1$ і $4f^{13}$** – безбарвні. Інші – мають певне забарвлення:

La^{3+}	**$4f^0$**	***безбарвні***	Lu^{3+}	**$4f^{14}$**
Ce^{3+}	**$4f^1$**		Yb^{3+}	**$4f^{13}$**
Pr^{3+}	**$4f^2$**	***зелений***	Tm^{3+}	**$4f^{12}$**
Nd^{3+}	**$4f^3$**	***червонуватий***	Er^{3+}	**$4f^{11}$**
Pm^{3+}	**$4f^4$**	***рожевий, жовтий***	Ho^{3+}	**$4f^{10}$**
Sm^{3+}	**$4f^5$**	***жовтий***	Dy^{3+}	**$4f^9$**
Eu^{3+}	**$4f^6$**	***блідо–рожевий***	Tb^{3+}	**$4f^8$**
Gd^{3+}	**$4f^7$**	***безбарвний***		

Забарвлення іонів зумовлене *f*–*f*–переходом. Оскільки 4*f*–електрони екрановані від зовнішнього впливу 5*s*– і 5*d*–підрівнями, забарвлення іонів не залежить від природи їх координаційного оточення.

Оксиди E_2O_3 – мають високі ентальпії та енергії Гіббса утворення (ΔG^o~1600 кДж/моль), тугоплавкі (~2000ºС). Виявляють основні властивості. У воді практично не розчиняються, але взаємодіють з нею, як і La_2O_3, з утворенням $E(OH)_3$ і виділенням тепла. Добре розчиняються у кислотах HCl, HNO_3. Але якщо їх прожарити, то як і Al_2O_3 втрачають хімічну активність. Можуть поглинати CO_2 з вологого повітря, утворюючи карбонати, як і оксиди лужно–земельних металів.

Гідроксиди $E(OH)_3$ одержують обмінними реакціями. Із збільшенням порядкового номеру від Ce до Lu послаблюється основний характер гідроксидів і посилюються ознаки амфотерності. В цьому ж ряді зменшується термічна стійкість і розчинність.

Серед солей розчинні Ecl_3, $E(NO_3)_3$, $E_2(SO_4)_3$. Важкорозчинні EF_3, $E_2(CO_3)_3$, EPO_4. Кристалогідрати містять змінне число молекул води, наприклад, $E(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $E_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, подвійні солі

$3Na_2SO_4 \cdot E_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, $M_2^{I}E(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$. Забарвлення аквакомплексів зумовлене забарвленням відповідних іонів.

Гідриди утворюються при взаємодії простих речовин при нагріванні (300–400ºС). Склад відповідає формулі EH_2, а також ~ EH_3 (за винятком Eu і Yb). Гідриди EH_2 мають структуру флюориту і солеподібний характер. Вони більше нагадують іонні гідриди лужно–земельних металів, ніж гідриди *d*–елементів. Хімічно досить активні, енергійно взаємодіють з водою, киснем, галогенами та іншими окисниками. Особливо реакційно–здатні EH_3.

Завдяки високій температурі плавлення оксиди, сульфіди, нітриди і карбіди РЗМ використовуються для виготовлення вогнетривкої кераміки, також сполуки РЗМ використовують у виробництві спеціальних стекол, наприклад, райдужне чеське скло.

4. Сполуки (IV)

Ступінь окиснення +4 характерний для Ce, а також і для Pr, Tb, Dy.

Для Ce відомі: CeO_2 і $Ce(OH)_4$ (жовті), CeF_4 (білий), солі $Ce(ClO_4)_4$, $Ce(SO_4)_2$.

CeO_2 утворюється при нагріванні до 160–180ºС простих речовин, або окисненням Ce_2O_3 при 400ºС киснем, чи при термічному розкладі при 700ºС $Ce(NO_3)_3$:

$$\mathbf{Ce + O_2 = CeO_2}$$
$$\mathbf{2Ce_2O_3 + O_2 = 4CeO_2}$$
$$\mathbf{2Ce(NO_3)_3 = 2CeO_2 + 6NO_2 + O_2}$$

Прожарений – хімічно інертний. Проявляє амфотерні властивості: реагує з кислотами при нагріванні, при спіканні – з лугами.

$$\mathbf{2CeO_2 + 8HCl\ (к., нагр.) = 2CeCl_3 + Cl_2 + 4H_2O}$$
$$\mathbf{CeO_2 + 2H_2SO_4\ (к., кип.) = Ce(SO_4)_2 + 2H_2O}$$
$$\mathbf{4CeO_2 + 6H_2SO_4\ (р., кип.) = 2Ce_2(SO_4)_3 + O_2 + 6H_2O}$$
$$\mathbf{CeO_2 + 2NaOH = Na_2CeO_3 + H_2O}$$

Гідроксид $Ce(OH)_4$ утворюється за обмінною реакцією у розчині у вигляді драглистого осаду $CeO_2 \cdot nH_2O$. Проявляє амфотерні властивості. При розчиненні у кислотах утворюються розчини оранжевого кольору, зумовлені забарвленням аквакомплексів $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$. Солі Ce^{4+} нестійкі, у воді гідролізують. Стійкіші – подвійні, наприклад, $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$.

При сплавлянні:

$$\mathbf{CeF_4 + 2KF = K_2CeF_6.}$$

У кислих розчинах сполуки Ce (IV) виступають як сильні окисники (φ^o = +1,61 В):

$$\mathbf{2Ce(OH)_4 + 8HCl\ (к.) = 2CeCl_3 + Cl_2 + 8H_2O}$$

Сполуки Pr і Tb (IV) нестійкі, сильні окисники. Утворюються при дії на сполуки E (III) флуоридів Ксенону:

$$\mathbf{EF_3 + XeF_4 = 4EF_4 + Xe}$$
$$\mathbf{4Cs_3EF_6 + XeF_4 = 4Cs_3EF_7 + Xe}$$

5. Сполуки (II)

Ступінь окиснення +2 найхарактерніший для Eu, рідше для Sm, Yb. Похідні нагадують сполуки елементів підгрупи Ca. Оксиди EO, гідроксиди $E(OH)_2$ – основні сполуки. Сульфати ESO_4, як і $BaSO_4$, погано розчинні.

Європій часто зустрічається у мінералах елементів підгрупи Кальцію. Мінерали, які містять РЗМ у ступені окиснення +3, бідні на Європій. Цей факт свідчить про стійкість у Європію ступеня окиснення +2. Похідні інших лантаноїдів (II) є сильними відновниками (φ = -2,9÷-1,15 В).

ТЕМА 22
Актиноїди

1. Загальна характеристика

Гіпотеза про існування сімейства актиноїдів була висловлена ***Гленом Сіборгом*** у 1940–х роках.

Належать елементи з порядковими номерами 90–103: Th – торій, Pa – протактиній, U – уран, Np – нептуній, Pu – плутоній, Am – америцій, Cm – кюрій, Bk – берклій, Cf – каліфорній, Es – ейнштейній, Fm – фермій, Md – мендєєвій, No – нобелій, Lr –лоуренцій.

U, Th і Pa містяться у земній корі (~10^{-4}%). Мінерали: *торит* – $ThSiO_4$, *торіанІт* – ThO_2, *аранінІт* – $UO_{2–3}$, торій зустрічається в монациті, уран завжди є в гранітах (0,004%). Інші у природі не зустрічаються (за винятком мізерних кількостей Np і Pu) і були одержані у 1940–1961 р.р. (Дубни, Берклі).

При тривалому опроміненні в ядерному реакторі ^{238}U потоком нейтронів можна одержати ізотопи усіх трансуранових елементів.

Усі актиноїди радіоактивні. Елементи, розміщені в Періодичній системі після Bi, радіоактивні, утворюються за рахунок природного радіоактивного розпаду ядер ^{232}Th, ^{235}U і ^{238}U. Ці три ізотопи (^{235}U називається ***актиноураном***) є родоначальниками природних радіоактивних рядів важких елементів, рядів Th, U і актинію. *A*– і *β*–перетворення в цих рядах закінчуються утворенням 3-х стійких ізотопів ^{208}Pb, ^{207}Pb і ^{206}Pb.

Для всіх актиноїдів характерний розпад ядер за рахунок спонтанного поділу. При цьому, чим важче ядро, тим помітніший спонтанний поділ ядер. Якщо для U період піврозпаду $T_{1/2} = 10^{16}$ років, $T_{1/2}(Pu) = 10^{10}$ років, $T_{1/2}(Cm) = 10^6$ років, $T_{1/2}(Cf) \sim 1$ рік, $T_{1/2}(Fm)$ – декілька годин, $T_{1/2}(No) = 1500$ с.

Тому в наш час маси речовин, які можна отримати, для Np і Pu обчислюються у кг; Am і Cm – в десятках грамів; Bk і Cf – у міліграмах; Es – в мікрограмах; решта – в кількості атомів. У зв'язку з цим з них найкраще вивчені перші 7 елементів.

Спектроскопічні та хімічні дані свідчать, що енергії **5*f*– і 6*d*–**підрівнів є дуже близькими, і для деяких представників ряду немає точно встановлених електронних формул.

Як видно з наведених формул, при зростанні атомного номера елемента, енергія зв'язку **5*f*–**електронів з ядром зростає, а енергія зв'язку **6*d*–**електронів знижується. Тому стає вигіднішим перехід **6*d*–**електронів на **5*f*–**підрівень.

За рахунок особливої близькості **6*d*–** і **5*f*–**станів елементи ***підродини Th*** (Th–Cm) виступають як ***f*– і *d*–**елементи (***розмита періодичність***). При подальшому заповненні **5*f*–**劫ильно лу стабілізуються, і тому елементи ***підродини Bk*** **(**Bk–Lr) поводять себе як типові ***f*–**елементи і за властивостями подібні до лантаноїдів.

Відповідно до вищесказаного, в ряді актиноїдів спостерігається спочатку підвищення, а потім – зниження найвищого ступеня окиснення.

№	Елемент	Електронна конфігурація	Ступінь окиснення
89	Ac	$6d^17s^2$	+3
90	Th	$6d^27s^2$	+4
91	**Pa**	$5f^26d^17s^2$ **або** $5f^16d^27s^2$	+5
92	U	$5f^36d^17s^2$	+6
93	Np	$5f^57s^2$	+7
94	Pu	$5f^67s^2$	+7
95	Am	$5f^77s^2$	+7
96	Cm	$5f^76d^17s^2$	+4
97	**Bk**	$5f^86d^17s^2$ **або** $5f^97s^2$	+4
98	Cf	$5f^{10}7s^2$	+3
99	Es	$5f^{11}7s^2$	+3
100	Fm	$5f^{12}7s^2$	+3
101	Md	$5f^{13}7s^2$	+3
102	(No)	$5f^{14}7s^2$	+3
103	(Lr)	$5f^{14}6d^17s^2$	+3

2. Прості речовини

Прості речовини – сріблясто–білі метали з високою густиною і досить високими температурами плавлення.

Хімічно активні. На повітрі більшість з них поступово окиснюються киснем і азотом. При згорянні у кисні утворюються оксиди, які відповідають найстійкішим ступеням окиснення елементів:

$$Th + O_2 = Th^{+4}O_2$$

$$4Pa + 5^oO_2 = 2Pa_2^{5+}O_5$$

$$3U + 4O_2 = U_3O_8 \quad (U^{4+}O_2 \cdot 2U^{6+}O_3 = (U_2^{5+}U^{6+})O_8 - \textit{настуран})$$

$$Pu + O_2 = Pu^{4+}O_2$$

При нагріванні взаємодіють з багатьма неметалами. З металами утворюють сплави, інтерметаліди.

В електрохімічному ряді напруг стоять далеко попереду H_2, тому окиснюються водою і кислотами з утворенням солей у нижчих ступенях окиснення. З лугами не взаємодіють.

$$U + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2H_2$$

$$2Pu + 6HCl = 2PuCl_3 + 3H_2$$

$$4U + 14HNO_3\ (р.) = 4UO_2(NO_3)_2 + 3N_2O + 7H_2O$$

Одержують електролізом розплавів сполук, металотермією, а також термічним розкладом сполук у вакуумі при високій температурі.

U і Th – електролізом KEF_5; Th, Np, Pu, Am, Cm – відновленням флуоридів Ba чи Na. Pa – термічним розкладом сполук:

$$NpF_4 + 2Ba = Np + 2BaF_2$$

$$2PaCl_5 = 2Pa + 5Cl_2$$

Використання їх пов'язане, в основному, з проблемою використання внутрішньоатомної енергії. Найбільше: Th, U, Pu. **U**–235 має великий поперечний переріз захвату теплових нейтронів, поглинаючи які він зазнає розпаду з виділенням великої кількості тепла (при розпаді 1 кг U–235 виділяється 20 млн. кВт·год енергії). **Th** використовують як легуючу добавку сплавів Mg, Zn, Ni, Co. **ThO_2** – найбільш вогнетривкий із стійких проти окиснення матеріалів; каталізатор.

3. Сполуки (III)

Ступінь окиснення +3 виявляють усі актиноїди. Однак для **Th, Pa, U, Np, і Pu** цей ступінь окиснення не характерний (особливо для **Th і Pa).**

Властивості сполук (III) подібні до відповідних сполук Ln.

Гідроксиди $E(OH)_3$ погано розчинні у воді, проявляють основні властивості. Легко взаємодіють з кислотами.

Розчинні у воді солі: $E(NO_3)_3$, Ecl_3, Ebr_3, EI_3, $E_2(SO_4)_3$. Погано розчинні – EF_3, EPO_4.

Сполуки Th (III), Pa (III), U (III), Np (III) – сильні відновники. Наприклад, розкладають воду:

$$2Ucl_3 + 4H_2O = 2U^{+4}(OH)_2Cl_2 + H_2 + 2HCl$$

4. Сполуки (IV)

Найхарактерніший для **Th** і **Pu,** а також виявляється у **Pa, U, Np, Am і Cm**.

Хімічні властивості подібні між собою і з Ce (IV), а також до *d*–елементів IV групи (Ti).

Відомі ***оксиди*** (ізоморфні): ThO_2 – білий, PaO_2 – коричнево–чорний, UO_2 – коричневий, NpO_2 – жовтий, AmO_2 – чорний. Більшість тугоплавкі. Хімічно інертні: у воді, розбавлених кислотах, лугах не розчиняються і не взаємодіють, навіть, при сплавлянні.

Гідроксиди $E(OH)_4$ одержують за обмінними реакціями. Виявляють слабкі основні властивості.

Похідні Am і Cm (IV) – окисники. Наприклад, окислюють концентровану HCl:

$$2AmO_2 + 8HCl = 2AmCl_3 + Cl_2 + 4H_2O.$$

Для відновлення сполук U і Np (IV) необхідні сильні відновники, наприклад, H_2 в момент виділення. Навпаки, перевести U і Np (IV) у вищий ступінь окиснення легко, навіть, I_2, Fe^{3+}, HNO_3:

$$3UO_2 + 8HNO_3 = 3UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$2Np(NO_3)_4 + I_2 + 4H_2O = 2NpO_2NO_3 + 6HNO_3 + 2HI$$

5. Сполуки (V)

Ступінь окиснення +5 найстійкіший для **Pa і Np**, рідше для **Pu.** Актиноїди (V) поводять себе як *d*–елементи підгрупи V. Але, на відміну від останніх, виявляють основні властивості.

Оксиди, наприклад, Pa_2O_5 кислотних ознак майже не виявляють, навіть, при сплавлянні з содою. Навпаки, розчиняється у гарячій H_2SO_4:

$$Pa_2O_5 + H_2SO_4 = (PaO_2)_2SO_4 + H_2O$$

Гідроксид складу $PaO_2(OH)$ (або $HpaO_3$) – слабка основа. Взаємодіє з кислотами, утворюючи солі *протактинілу* PaO_2^+:

$$\mathbf{PaO_2(OH) + HCl = PaO_2Cl + H_2O}$$

Подібно поводять себе і оксиди, і гідроксиди U, Np і Pu (V). Для них найстійкішими у водних розчинах є похідні катіонів EO_2^+.

Існують також EF_5 (Pa, U, Np), Ecl_3 (Pa, U), $PaBr_3$. У водних розчинах гідролізують:

$$\mathbf{PaCl_5 + 3HOH = PaO_2(OH) + 5HCl}$$

Сполуки Am і Pu (V) виявляють окисні властивості:

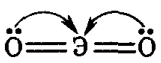
$$\mathbf{2AmO_2F + 2H_2O_2 + 3H_2SO_4 = Am_2(SO_4)_3 + 2^o{}_2 + 2HF + 4H_2O}$$

6. Сполуки (VI)

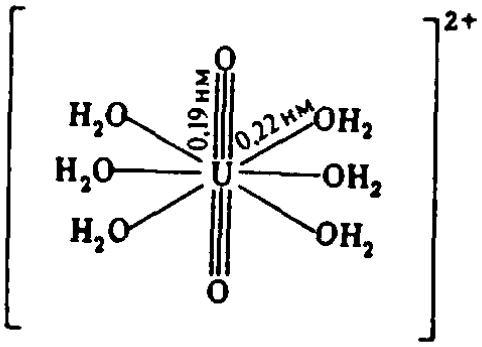
Ступінь окиснення +6 найхарактерніший для **U,** може виявлятись і у **Np і Pu**, рідше у **Am і Cm.**

У багатьох сполуках Е, які знаходяться у високих ступенях окиснення (V) і (VI), є атомні угрупування EO_2^+ і EO_2^{2+}, які не змінюються в багатьох хімічних реакціях.

Особлива стійкість таких груп пояснюється тим, що між атомами Ас і О існує потрійний зв'язок. Два зв'язки утворюються за рахунок двох неспарених електронів атомів Ас і двох неспарених електронів атома О. Третій зв'язок утворюється за рахунок неподіленої пари електронів атома О і вільної орбіталі Ас:



Актинільне угрупування атомів входить до складу як катіонних, так і аніонних комплексів, які мають форму біпіраміди, наприклад в $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ чи $K_3[UO_2F_5]$:



У ***гідроксидів*** $\mathbf{H_2EO_4}$ основні властивості переважають над кислотними, тому їх можна розглядати як основи типу $EO_2(OH)_2$. Легко взаємодіють з кислотами:

$$\mathbf{EO_2(OH)_2 + 2HNO_3 = EO_2(NO_3)_2 + 2H_2O}$$

Гідролізують оборотно:

$$\mathbf{EO_2(NO_3)_2 + 2H_2O \leftrightarrow EO_2(OH)_2 + 2HNO_3}$$

$UO_2(NO_3)_2$ – найпоширеніший і хімічній практиці препарат U.

У ряді U-Np–Pu–Am стійкість сполук (VI) знижується. Для U існує UO_3, для Np – Np_3O_8 – нептунат (VI) нептунію (IV) $Np^{+4}(NpO_4)_2$, оксид Pu не

одержаний. UF_6 і NpF_6 – стійкі, PuF_6 – ні. UCl_6 існує, $NpCl_6$ і $PuCl_6$ не одержані.

Похідні Np (VI) і, особливо, Pu (VI) і Am (VI) – окисники:

$$\mathbf{2NpO_2Cl_2 + SnCl_2 = 2NpO_2Cl + SnCl_4}$$

7. Сполуки (VII)

Дією сильних окисників (O_3, ClO^-, BrO^-) на сильнолужні розчини оксонептунатів (VI) і оксоплутонатів (VI) одержують сполуки Np (VII) і Pu (VII):

$$\mathbf{2NpO_4^{2-} + O_3 + 2OH^- = 2NpO_5^{3-} + O_2 + H_2O}$$

З розчинів виділяють $Ba_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ і $Ba_3(PuO_5)_2 \cdot nH_2O$ тощо. Одержано гідроксид $NpO_2(OH)_3$, який володіє амфотерними властивостями. Легко розчиняється в лугах, утворюючи зелені розчини (аніон $\mathbf{NpO_5^{3-}}$), і в кислотах, даючи жовто–коричневі розчини (іони $\mathbf{NpO_2^{3+}}$). Однак в кислих розчинах сполуки Np (VII) переходять в Np (VI).

Похідні Np (VII) і, особливо, Pu (VII) виявляють сильні окисні властивості:

$$\mathbf{Ba_3(NpO_5)_2 + 12HCl = 2NpO_2Cl_2 + 3BaCl_2 + Cl_2 + 6H_2O}$$

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 6

Елементи ІІ групи Періодичної системи

ТЕМА 23

s-Елементи ІІ групи Періодичної системи

1. Загальна характеристика

s–Елементи ІІ групи: типові елементи: Be і Mg, і підгрупа Ca. Будова електронних оболонок: $\boldsymbol{ns^2}$.

Be має малий розмір атома (r(Be) = 0,89 Å, r(Li) = 1,22 Å) і високе значення енергії іонізації E_1 = 9,32 еВ (значно вище, ніж для Li).

Як і для інших підгруп, із збільшенням порядкового номеру зростають атомні та іонні радіуси і зменшуються енергії іонізації.

Тому атом Be є значно менш електропозитивний, ніж Літій та елементи ІІ групи головної підгрупи. Тому не існує кристалічних сполук чи розчинів, у яких існували б іони Be^{2+}. Усі сполуки, будова яких є встановлена, навіть, з такими електронегативними елементами, як Флуор та Оксиген (BeF_2 і BeO) характеризуються значною часткою ковалентного зв'язку.

Для утворення ковалентних зв'язків необхідне розпаровування $2s^2$–електронів. У цьому випадку утворюються молекули BeX_2 з ***sp–*** гібридизацією атома Be і лінійною будовою. Однак у атома Be існує тенденція досягнути максимальної координації = 4 або, хоча б, 3. Цього можна досягнути шляхом, по–перше, полімеризації (як у $BeCl_2$; валентний кут = 98º, що менше тетраедричного. Тому $BeCl_2$ легко сублімує і складається з димеру Be_2Cl_4 з КЧ = 3) або, по–друге, за донорно–акцепторним механізмом з органічними лігандами чи в іонах BeF_4^{2-} чи $[Be(OH)_4]^{2-}$.

Берилій виявляє діагональну подібність з Алюмінієм. Якщо порівняти величини відношення заряду іону до його радіусу, то для Be^{2+} вона становить

2/0,34 ~ 6,5, а для Al^{3+} 3/0,54 ~ 6. Вони близькі за значенням, що зумовлює подібні властивості, які проявляються:

1) металічний Be, як і Al, досить стійкий до дії кислот за рахунок утворення щільної плівки оксиду. У випадку дуже чистого металу швидкість розчинення змінюється в ряді HF > H_2SO_4 > HCl > HNO_3, тобто швидко розчиняється в H_2SO_4 і повільно в HNO_3.

2) Як і Al, розчиняється в розчинах лугів, утворюючи берилат–іони.

3) BeO нагадує Al_2O_3: тугоплавкий, нелеткий, надзвичайно твердий.

Магній має більший радіус атома, ніж Be і Al ($r(Mg^{2+})$ = 0,078 нм), тому металічні ознаки виражені сильніше, ніж у цих елементів. Менш характерне утворення ковалентного зв'язку, ніж у Be і Al. Тому він більш подібний до елементів підгрупи Ca.

Елементи підгрупи Ca легко втрачають електрони, бо мають великі радіуси і малі значення енергій іонізації, тому утворюють іони E^{2+}. Оскільки іони E^{2+} мають конфігурацію s^2p^6 (октет електронів) і великі розміри, вони погано поляризують, тому комплексні іони з неорганічними лігандами нестійкі.

Усі поліізотопні (Ca – 6; Sr – 4; Ba – 7).

2. Поширення у природі

Берилій – у земній корі міститься $1 \cdot 10^{-3}$ ат.%, рідкісний елемент. Мінерали: *берил* – $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, забарвлений у зелений колір – смарагд, голубий – аквамарин; *фенакіт* – Be_2SiO_4, *хризоберил* – $Be(AlO_2)_2$ – фіалковий олександрит.

Магній – один з найпоширеніших елементів на Землі (2 ат.%). Існує 3 природних ізотопи і кілька штучних.

Мінерали: *олівін* – Mg_2SiO_4, *доломіт* – $CaMg(CO_3)_2$, *магнезит* – $MgCO_3$ (м. Магнезія, Греція), *гірка сіль* – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, *карналіт* – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *бішовіт* – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, шеєніти – $M_2^{I}SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Міститься у морській воді (0,38% $MgCl_2$) і у воді деяких озер (до 30% $MgCl_2$).

Кальцій – один з найпоширеніших у земній корі (2 ат.%). Міститься в силікатних, алюмосилікатних мінералах, виверженних гірських породах (граніти, гнейси). *Вапняк, крейда, мармур – кальцит* $CaCO_3$; *ангідрит* – $CaSO_4$, *гіпс* – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; *флюорит* – CaF_2; *апатит* – $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$. Як продукт звітрювання мінералів сполуки Ca містяться в природних водах і зумовлюють її твердість.

Барій ($5 \cdot 10^{-3}$ ат.%), ***Стронцій*** ($8 \cdot 10^{-3}$ ат.%): *стронціаніт* – $SrCO_3$, *вітерит* – $BaCO_3$, *целестит* – $SrSO_4$, *барит* – $BaSO_4$, ***Радій*** міститься в уранових рудах.

Ca дуже важливий для життєдіяльності організмів завдяки його участі в обміні речовин. Добова потреба людини в Ca – 0,7 г.

Оскільки **Sr** дуже нагадує **Ca,** він при введенні в організм підключається до функцій, які виконують іони Ca^{2+}. Іноді заміщує Ca. Це особливо небезпечно, коли потрапляє радіоактивний **Sr–90**, який утворюється при діленні атомного пального. Під час вибухів атомних чи водневих бомб Sr–90 потрапляє у повітря, а далі – з дощем чи снігом – до ґрунту і з нього надходить до рослин, тварин і людини ($T_{1/2}$ = 20 років). У людському

організмі накопичується в кістках, хребті, викликаючи розлад кровотворних органів, збуджуючи появу канцерогенних пухлин у кістках.

3. Історія відкриття

Мінерали, що містять берилій (дорогоцінні камені), — берили (смарагд, аквамарин тощо) — відомі з глибокої давнини. Деякі з них добувалися на Синайському півострові ще в XVII столітті до н.е. Назва «***берил***» (Beryll) зустрічається у грецьких і латинських античних письменників і в давньоруських творах, наприклад, в "Изборник Святослава" 1073 року, де берил фігурує під назвою «віруліон». Дослідження хімічного складу дорогоцінних мінералів цієї групи почалося лише в кінці XVIII ст. з настанням хіміко-аналітичного періоду. В той час мінерал берил був відомий багатьом хімікам. Перші аналізи (***Клапрот, Біндгейм***) не виявили в берилі нічого особливого. В кінці XVIII ст. відомий мінералог, ***абат Рене-Жюст Аюї*** звернув увагу на повну схожість кристалічної будови берилу з Ліможу та смарагду з Перу. ***Берилій*** був відкритий в 1797 р. французьким хіміком ***Луї Нікола Вокленом*** у вигляді берилієвої землі (оксиду BeO), а саме, коли, займаючись порівняльним аналізом та з'ясовуванням загальних особливостей хімічного складу двох дорогоцінних каменів берилу і смарагду, отриманих від Рене-Жюста Аюї, він виявив присутність оксиду невідомого хімічного елемента. Той був схожий на оксид алюмінію (глинозем), проте мав деякі відмінності. Оксид розчинявся у амоній карбонаті (оксид алюмінію такою властивістю не володів), сульфат даного елементу не утворював галунів з калій сульфатом (алюміній сульфат їх утворює). Використовуючи різницю у властивостях оксидів, ***Воклен*** розділив оксид алюмінію та оксид невідомого елемента. Після того, як оксид був отриманий, тривалий час не вдавалося виділити чистий берилій. Лише через три десятиліття, в 1828 р. ***Велер Фрідріх*** в Німеччині і незалежно від нього ***Антуан Олександр Брут Бюсс***і у Франції отримали порошокоподібний металевий берилій, методом дії калію на хлорид берилію. Після того, як ***Воклен*** в 1897 р. відкрив берилієву землю, він опублікував роботу в науковому журналі ***«Annales de chimie***», редактор якого запропонував для неї назву «***гліцина***» від грец. γλυμυς — солодка, через те що її деякі солі, які отримав Воклен під час своїх дослідів, мали солодкий смак. Новий елемент, що міститься в цій землі, відповідно було названо «***глюциній***» (Glucinium). Але хіміки ***М. Г. Клапрот*** та ***А. Г. Екеберг***, будучи противниками найменування нових елементів за випадковими властивостями їх сполук, та маючи вплив у науковому середовищі, порахували, що дана назва невдала, мотивуючи тим, що солодким смаком володіють сполуки й інших елементів (наприклад солі ітрію), і у їхніх роботах «земля», відкрита Вокленом, називається берилієвою, а відповідно хімічний елемент має назву «***берилій***» (Beryllium). Сучасна назва «***берилій***» походить від назви напівдорогоцінних каменів берилів (грец. βήρυλλος), назва яких у свою чергу походить, ймовірно, від назви сучасного міста Белур (Веллуру) що в Південній Індії, де з давніх часів були відомі родовища берилів, а саме смарагдів.

У 1695 р. з мінеральної води Епсомського джерела в Англії виділили сіль із гірким смаком і послаблюючою дією. Аптекарі називали її гіркою, англійською або епсомською сіллю, мінерал епсоміт має склад $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. А хіміки, діючи на розчини цієї солі содою або поташем, отримували білий осад — основний карбонат магнію. Це була ***біла магнезія*** (*magnesia alba*), її застосовували (і зараз застосовують) зовнішньо як присипку, а внутрішньо — при підвищеній кислотності і як легке проносне. Основний карбонат магнію зрідка зустрічається в природі, і біла магнезія також відома з давніх часів. Ймовірно, цей мінерал знаходили біля Магнесії, але скоріше за все — інше. Річ у тому, що жителі Магнесії заснували в Малій Азії два міста з тією ж назвою, що могло привести до плутанини. Одне з цих міст зараз називається Манісою і знаходиться на східному краю Туреччини. Інша Магнесія була південніша, там знаходився знаменитий храм Артеміди. ***Лавуаз'є*** вважав білу магнезію простою речовиною. 1808 року англійський хімік ***Гемфрі Деві*** при електролізі злегка зволоженої білої магнезії з ртутним катодом отримав амальгаму нового металу (вона містить до 3 % магнію), який виділив відгонкою ртуті і назвав ***магнезієм***. З тих пір у всіх європейських мовах цей елемент

називається *magnesium* і лише у східних слов'ян — магнієм: так його назвав ***Г. І. Гесс*** у своєму підручнику з хімії, виданому в 1831 р. Уперше металевий магній отриманий 1829 року французьким хіміком Антуаном Бюссі.

Назва «***кальцій***» походить від латинського *calx* (вапно). На початку нашої ери були широко поширені слова, що мають різне значення, але походять від приблизно однакових латинських коренів: cal, calk і calx. Кальксом (Calx) називали вапняковий камінь, крейду, але частіше за все будівельний розчин на основі вапна. Стародавні автори - Пліній, Діоскорид, Вітрувій вживали це слово, описуючи процеси випалювання вапняного каменю, гасіння вапна і отримання будівельних розчинів. У алхіміків *calx* означало продукти випалу різних речовин, зокрема металів; оксиди металів, а операція випалу - кальцинацією (Calcinatio). Вивчення природи вапна і взагалі сполук кальцію почалося в XVIII ст. Елементарний кальцій був отриманий ***Деві*** в 1808 р. Після успішного розкладання електролізом оксидів калію і натрію Деві вирішив отримати тим же шляхом лужноземельні метали. Але це вдалося йому не відразу. Спочатку він намагався розкласти вапно шляхом електролізу на повітрі і під шаром нафти, потім прожарюючи вапно з металевим калієм в трубці. Нарешті, в приладі з ртутним катодом він отримав електролізом вапна амальгаму, а з неї металевий кальцій. Незабаром цей спосіб отримання металу був удосконалений Берцеліусом і Понтінья.

Ще на початку 17 ст. було відомо, що важкий шпат має властивість *фосфоресценції* — після знаходження на сонці тривалий час, він починає світитись у темряві. Ймовірно, ще у 1612 р. про це було відомо ***Галілею,*** проте більш відомим це явище стало після того, як його відкрив у 1630 р. болонський чоботар і алхімік Вінченцо Каскаріоло у спробі добути з нього золото. Ефект посилювався при прожарюванні мінералу з вугіллям. Ця форма важкого шпату стала відома під назвою «болонський камінь», «болонський самоцвіт» або «болонський фосфор» (остання назва з'явилася пізніше, після відкриття фосфору у 1669 р.). Зараз відомо, що світіння спричинене наявністю BaS. BaO був отриманий у 1774 р. ***Карлом Шеєле і Йоганом Ганом*** при дослідженні ***барит*** — землі, яка була виділена ними з важкого шпату. У 1808 р. англійський хімік ***Гемфрі Деві*** електролізом вологого барій гідроксиду з ртутним катодом отримав амальгаму барію; після випаровування ртуті при нагріванні він виділив металевий барій. Назва «***барій»*** походить від назви землі, в якій він був знайдений — ***барит***. Її ж назва, в свою чергу, походить від грецького βαρος — важкий.

Новий елемент виявили в мінералі ***стронціаніті*** ($SrCO_3$), знайденому у 1764 р. у свинцевому руднику поблизу шотландського села ***Стронтіан***, що дало згодом назву новому елементу. Присутність у цьому мінералі оксиду нового металу було встановлено майже через 30 років, у 1790, ***Адером Кроуфордом і Вільямом Крюйкшенком.*** Майже одночасно з ними про відкриття заявили ***Томас Хоп і Мартін Генріх Клапрот.*** Стронцій виділено в чистому вигляді ***Гемфрі Деві*** у 1808 р. за допомогою електролізу стронцій гідроксиду.

Підшукуючи тему для докторської дисертації, Марія Кюрі зайнялась вивченням урану, властивості котрого дали можливість Беккерелю відкрити в 1896 році радіоактивність. Сам термін "***радіоактивність***" став загальноприйнятим саме завдяки Марії Кюрі. У лабораторії свого чоловіка вона вивчала мінерал уранініт, з якого добували уран, і висловила гіпотезу про існування в мінералі одного або кількох інших, до того часу невідомих, радіоактивних елементів. П'єр Кюрі приєднався до її досліджень, і в 1898 році вони відкрили ***Полоній,*** названий так на честь батьківщини Марії Склодовської, і ***Радій***. ***П'єр Кюрі*** зайнявся вивченням фізичних властивостей нових елементів, а Марія почала роботу над хімічним виділенням чистого радію, котрий, на відміну від урану і полонію, в чистому вигляді в природі не існує. ***Марії Кюрі*** разом з її помічником ***Анрі Деб'єрну*** лише через чотири роки, в 1902-у, вдалось отримати 0,1 г хлориду радію. На підставі цієї роботи в червні 1903 року Марія Кюрі захистила докторську дисертацію і цього ж року разом зі

своїм чоловіком та Анрі Беккерелем отримала Нобелівську премію. Вона стала першою жінкою, удостоєною цієї високої відзнаки.

4. Хімічні властивості простих речовин

Be – метал сіро–стального кольору, тугоплавкий (Тпл = 1287ºС), ГНУ (стр. тип Mg), твердий, крихкий.

Mg – білий метал, легкий (ρ = 1,74, Т*пл* = 650ºС). На повітрі окиснюється і втрачає блиск. М'який, пластичний.

Елементи підгрупи Ca – сріблясто–білі метали. На повітрі відразу вкриваються жовтуватою плівкою продуктів взаємодії зі складовими повітря. Ca доволі твердий, Sr і Ba – м'які. Ba нагадує Плюмбум.

Be і Mg при нагріванні згорають у кисні і на повітрі. З галогенами: Be взаємодіє з Cl_2 за кімнатної температури, з іншими галогенами – при незначному нагріванні. Інші ж метали взаємодіють з активними неметалами (галогенами, сіркою) за звичайних умов. При нагріванні – з N_2, H_2 (окрім Be, який з ним не реагує), C, Si, P (E_3N_2, EH_2, EC_2, E_2Si, E_3P_2) з виділенням тепла. З металами утворюють евтектичні суміші, тверді розчини та інтерметалічні сполуки. Зокрема, Be бериліди: MBe_{11} чи MBe_{12} (M – Ti, Nb, Ta, Mo) – тугоплавкі, інертні.

Усі реакції характеризуються виділенням значної кількості тепла, що визначає міцність кристалічних ґраток цих сполук.

Be, як амфотерний елемент, з водою не реагує. З кислотами і лугами:

$$\mathbf{Be + 2H_3O^+ + 2H_2O = [Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2}$$

$$\mathbf{Be + 2OH^- + 2H_2O = [Be(OH)_4]^{2-} + H_2}$$

У холодних концентрованих H_2SO_4 і HNO_3 пасивується.

У ряді напруг Mg і елементи підгрупи Ca розміщуються далеко попереду H_2. Активність зростає від Mg до Ba.

З холодною водою Mg реагує погано ($Mg(OH)_2$ – погано розчинний), при нагріванні – добре. Елементи підгрупи Ca з водою, навіть, на холоді активно взаємодіють.

З кислотами, за винятком HF, H_3PO_4, Mg реагує дуже енергійно, з лугами не взаємодіють.

Так як елементи підгрупи Ca хімічно дуже активні, то зберігають їх під шаром гасу в запаяних ампулах, Ca – в щільно закритих металічних банках.

5. Одержання, застосування

Be використовують в якості легуючої добавки до сплавів, яка надає їм підвищеної корозійної стійкості, міцності, твердості.

Берилієві бронзи (сплави Cu–Be, містять до 2,5% Be).

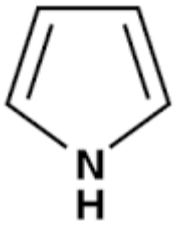
В атомних реакторах Be використовується як уповільнювач і відбивач нейтронів; як матеріал для виготовлення віконець в рентгенівських апаратах. Це пов'язано з тим, що електронна густина у його кристалах дуже мала і він має слабку здатність затримувати високочастотні електромагнітні промені.

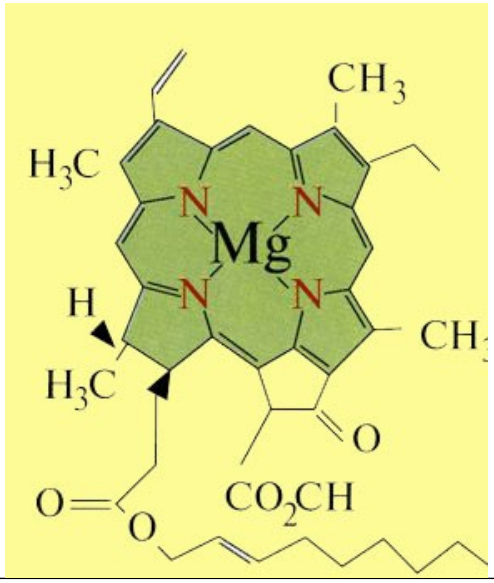
Однак застосування берилію гальмується його шкідливою дією на живі організми, отруйністю.

Сплав **Mg** – ***електрон*** – 3–10% Al, 0,2–3% Zn, решта – Mg – використовується в ракето–, літакобудуванні.

Використовується для виготовлення надлегких сплавів, в металотермії для одержання Ti, Zr, V, U тощо. Суміші порошку магнію з окисниками застосовують для освітлювальних і запалювальних ракет, снарядів, у фото– і освітлювальній техніці.

Mg – складова хлорофілу (2% Mg). Mg – центральний атом, оточений 4 пірольними кільцями (через N):





Be одержують електролізом розплаву $BeCl_2$ чи магнійтермічним відновленням $BeHal_2$.

Ca – електролізом $CaCl_2$; Sr, Ba – алюмотермією з оксидів.

Mg – електролізом розплаву карналіту $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ чи $MgCl_2$; відновленням сполук C при 2100ºC; металотермічним методом: прожарений доломіт $CaO \cdot MgO$ відновлюють (1200–1300ºC) у вакуумі феросиліцієм чи алюмосиліцієм:

$$\mathbf{2(CaO \cdot MgO) + Si = CaSiO_4 + 2Mg}$$

6. Сполуки (II)

Сполуки Be у більшості полімерні, кристалічні речовини білого кольору. Сполуки інших елементів – кристалічні речовини з високими температурами плавлення.

Для Mg і лужно–земельних металів ступінь окиснення +2, КЧ = 6. Бінарні сполуки можуть металічними, наприклад, Mg_3Al_2, Mg_3Sb_2, Mg_2Pb, або іонними.

Так, у ряді сполук Mg з *p*–елементами III-го періоду відбувається поступове зменшення частки металічного і збільшення частки іонного зв'язку. Mg_3Al_2 – типово металічна сполука, $MgCl_2$ – йонна.

За хімічною природою сполуки Be (II) – амфотерні, інших елементів – основні.

Оксид BeO (стр. тип вюрциту) – висока енергія кристалічної ґратки і ΔG утворення. Тугоплавкий, теплопровідний. Прожарений при 400ºC хімічно інертний, як і Al_2O_3. Амфотерний, при сплавлянні взаємодіє з основними та кислотними оксидами:

$$\mathbf{2BeO + SiO_2 = Be_2SiO_4 \ \ (1500–1600^oC)}$$
$$\mathbf{BeO + Al_2O_3 = Be(AlO_2)_2 \ \ (1300^oC)}$$
$$\mathbf{CaO + BeO = CaBeO_2}$$

При нагріванні розчиняється у лугах та кислотах:

$$\mathbf{BeO + H_3O^+ + H_2O = [Be(H_2O)_4]^{2+}}$$

$$\mathbf{BeO + 2OH^- + H_2O = [Be(OH)_4]^{2-}}$$

Оксид MgO – ***палена магнезія*** – тугоплавкий. Одержують термічним розкладом $MgCO_3$:

$$\mathbf{MgCO_3 = MgO + CO_2}$$

Дрібнокристалічний – активний, взаємодіє з водяною парою, CO_2, кислотами. Прожарений втрачає активність.

$$\mathbf{2MgO + CO_2 + H_2O = (MgOH)_2CO_3}$$

MgO використовують у виробництві Mg; як наповнювач резини; для очистки нафтопродуктів, у виробництві вогнетривких матеріалів, будівельних матеріалів.

Оксиди лужноземельних металів одержують у лабораторії термічним розкладом карбонатів чи нітратів. У техніці – розкладом природних карбонатів:

$$\mathbf{CaCO_3 = CaO + CO_2 \ (900–1200^oC)}$$

$$\mathbf{2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2}$$

ЕО активно взаємодіють з водою, утворюючи більш чи менш розчинні гідроксиди. При цьому виділяється велика кількість тепла (*гасіння*).

Гідроксид $Be(OH)_2$ – полімерна сполука, у воді нерозчинна. Утворюється за обмінними реакціями. Його відношення до води та лугів можна виразити схемою:

$$\mathbf{[Be(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrow Be(OH)_2 \leftrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}}$$

Гідроксид $Mg(OH)_2$ – ***брусит***. У воді погано розчинний. Основа середньої сили. Реагує з кислотами, кислотними оксидами. Поглинає CO_2 з повітря. З насичених розчинів сполук амонію витісняє амоніак:

$$\mathbf{Mg(OH)_2 + CO_2 = (MgOH)_2CO_3 + H_2O}$$

$$\mathbf{Mg(OH)_2 + 2CO_2 = Mg(HCO_3)_2}$$

$$\mathbf{Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_3 + H_2O}$$

При нагріванні розкладається:

$$\mathbf{Mg(OH)_2 = MgO + H_2O}$$

(З насиченим гарячим NaOH (100–110ºС):

$$\mathbf{Mg(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Mg(OH)_4].)}$$

Гідроксиди $E(OH)_2$ – сильні основи, поступаються лише гідроксидам лужних металів. В ряді $Be(OH)_2$–$Mg(OH)_2$–$Ca(OH)_2$–$Sr(OH)_2$–$Ba(OH)_2$ посилюються основні властивості гідроксидів, розчинність і термічна стійкість.

$Ba(OH)_2$ – ***баритова вода*** – лабораторний реактив для виявлення CO_2.

$Ca(OH)_2$ – ***вапняне молоко, гашене вапно*** – використовується як дешева розчинна основа.

При кристалізації з кислих водних розчинів утворюються кристалогідрати $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $BeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Солі Берилію помітно гідролізують:

$$\mathbf{[Be(H_2O)_4]^{2+} + HOH \leftrightarrow [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+}$$

$$\mathbf{(BeCl_2 + HOH \leftrightarrow BeOHCl + HCl)}$$

Солі: нерозчинні у воді – $BeCO_3$, $Be_3(PO_4)_2$. Характерні подвійні солі – берилати зі складними лігандами:

$$Na_2SO_4 + BeSO_4 = Na_2[Be(SO_4)_2]$$
$$(NH_4)_2CO_3 + BeCO_3 = (NH_4)_2[Be(CO_3)_2].$$

За рахунок останньої реакції нерозчинний у воді карбонат розчиняється у насичених розчинах карбонатів лужних металів та амонію.

Солі ж Mg і лужно–земельних металів, наприклад, ECl_2, ESO_4, $E(NO_3)_2$, не гідролізують, інші дають слабколужне (у випадку Mg) чи лужне середовище.

$$EH_2 + H_2O = E(OH)_2 + H_2$$
$$E_3N_2 + H_2O = E(OH)_2 + NH_3$$

Більшість солей розчинні у воді. Гірше – ES, $E(HSO_4)_2$, $E(HCO_3)_2$. Погано розчинні солі слабких кислот: EF_2, ECO_3, $E_3(PO_4)_2$. Розчинність сульфатів знижується від Mg до Ba. У водних розчинах іони Mg^{2+} існують у вигляді безбарвних аквакомплексів $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, які входять до складу його кристалогідратів.

Безводні солі Mg – гігроскопічні, особливо $Mg(ClO_4)_2$, який дуже енергійно поглинає вологу (до 60% своєї маси). Тому його (назва – *ангідрон*) використовують для осушування газів.

Утворюють кристалогідрати, наприклад, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Схильність до утворення кристалогідратів пояснюється гігроскопічністю сполук. $CaCl_2$ – зневоднюючий засіб (осушувач).

Сульфід BeS – кристалічна речовина (стр. тип сфалериту). Утворюється при взаємодії простих речовин або дією H_2S на Be. У водному розчині не існує, оскільки повністю гідролізує:

$$BeS + HOH = Be(OH)_2 + H_2S$$

Амфотерні властивості виявляє при сплавлянні з основними і кислотними сульфідами:

$$Na_2S + BeS = Na_2BeS_2$$
$$BeS + SiS_2 = BeSiS_3$$
$$BeSiS_3 + H_2O = BeS + SiS_2 + H_2S$$ – *розкладається водою.*

Галогеніди. Найбільше значення мають BeF_2 і $BeCl_2$. BeF_2 існує у вигляді кількох модифікацій SiO_2. Легко переходить у склоподібний стан. $BeCl_2$, $BeBr_2$, BeI_2 – гігроскопічні, розпливаються на повітрі. BeF_2 виявляє амфотерні властивості:

$$BeF_2 + KF = K_2BeF_4$$
$$BeF_2 + SiF_4 = BeSiF_6$$

Інші галогеноберилати невідомі.

З галогенідів Mg важливе значення має $MgCl_2$. Одержують:

$$MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO$$

або зневодненням $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, який добувають з морської води.

Використовують для одержання магнію і ***магнезіального цементу***.

Магнезіальний цемент одержують змішуванням попередньо прожареного MgO з 30% водним розчином $MgCl_2$. За рахунок утворення полімерних ланцюгів суміш перетворюється в білу тверду масу, стійку до дії кислот і лугів.

Нітрид Be_3N_2 – кристалічна речовина, тверда, тугоплавка ($T_{пл}$ = 2200ºС). Утворюється при температурі, вищій 1000ºС з Be і азоту. При нагріванні розкладається водою, ще краще кислотами:

$$\mathbf{Be_3N_2 + H_2O = Be(OH)_2 + 2NH_3}$$

Амфотерний, про що свідчить існування сполук: $BeSiN_2$, LiBeN.

Гідрид BeH_2 – тверда полімерна сполука. Розкладається кислотами чи водою з виділенням H_2:

$$\mathbf{BeH_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2H_2}$$

Утворюється:

$$\mathbf{BeCl_2 + 2LiH = BeH_2 + 2LiCl}$$

Гідрид MgH_2 утворюється непрямим способом. Нелетка тверда речовина, розкладається водою.

Лужно–земельні метали утворюють: ***пероксиди*** EO_2, ***супероксиди*** $E(O_2)_2$, ***персульфіди*** ES_n (n = 2÷5), ***перкарбіди*** EC_2. В ряді Ca–Ba стійкість цих сполук зростає (H_2O_2 одержують з BaO_2).

7. В'яжучі матеріали

Природні сполуки Ca використовують у виробництві в'яжучих матеріалів. Це порошкоподібні речовини, які при змішуванні з водою утворюють пластичну масу, що твердне. Їх використовують у будівельних розчинах. До них належать цемент, гіпсові матеріали, вапно тощо.

За хімічним складом цементи – силікати і алюмінати Кальцію, тобто в їх склад входять Si і Al – елементи, здатні утворювати гетероланцюгові полімери, в основі яких лежать зв'язки Si–O–Si і Al–O–Al. Залежно від вмісту силікатів і алюмінатів розрізняють ***силікатний*** – ***портландцемент*** – і ***алюмінатний – глиноземний***.

Силікатні цементи одержують випалюванням при 1400–1600ºС до спікання подрібненої суміші $CaCO_3$ і глини, збагаченої SiO_2. При цьому частково руйнуються зв'язки Si–O–Si, Al–O–Al і утворюються прості силікати і алюмінати Ca і виділяється CO_2.

Гіпсові матеріали – палений гіпс або алебастр $\mathbf{2CaSO_4 \cdot H_2O}$. Одержують випалюванням гіпсу при 150–180ºС. При замішуванні маси з порошку $2CaSO_4 \cdot H_2O$ з водою відбувається приєднання води, що супроводжується затвердінням маси:

$$\mathbf{2CaSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O = 2[CaSO_4 \cdot 2H_2O]}$$

Як в'яжучий матеріал використовують суміш гашеного вапна з піском і водою (***вапно***). Твердне за рахунок переходу $Ca(OH)_2$ при поглинанні CO_2 в $CaCO_3$. Одночасно утворюються силікати Ca (за рахунок піску).

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O}$$

8. Твердість води

Наявність у природній воді солей Ca і Mg, а також Fe, зумовлює її твердість.

Розрізняють ***тимчасову і постійну***. ***Тимчасова*** твердість зумовлена присутністю гідрогенкарбонатів HCO_3^-, тому її ще називають ***карбонатною***. ***Постійна*** – присутністю SO_4^{2-}, Cl^- тощо. Загальна твердість = сумі тимчасової і постійної.

Тверда вода не придатна для усіх галузей виробництва. Її не можна використовувати для прання, бо миючі засоби в ній втрачають свою дію. Це пояснюється тим, що розчинний натрій стеарат (основа мила, порошків) $C_{17}H_{35}COONa$ переходить у нерозчинні солі Ca чи Mg.

Для чисельного вираження твердості води вказують концентрацію в ній Ca^{2+} і Mg^{2+}. Одиниця СІ – моль/м^3 або, частіше, ммоль/л. Існують позасистемні одиниці – градуси. Німецький: 1 част. CaO або 0,719 част. MgO / 100000 част. H_2O. Американський: 1 част. $CaCO_3$ / 1000000 част. H_2O.

М'яка вода – < 4 ммоль/л;

Середня твердість – 4–8 ммоль/л;

Тверда – 8–12 ммоль/л;

Дуже тверда – > 12 ммоль/л.

Усувають твердість води фізичними і хімічними методами.

1) Тимчасову усувають кип'ятінням:

$$\mathbf{Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O}$$

2) Хімічний спосіб базується на введенні у воду реагентів, які з іонами Ca^{2+} і Mg^{2+} дають погано розчинні сполуки – карбонати, гідроксиди, фосфати, борати. Для цього використовують соду Na_2CO_3, поташ K_2CO_3, гашене вапно $Ca(OH)_2$, буру $Na_2B_4O_7$ тощо:

$$\mathbf{CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4}$$
$$\mathbf{Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O}$$
$$\mathbf{MgSO_4 + Na_2B_4O_7 = MgB_4O_7\downarrow + Na_2SO_4}$$

3) Метод іонного обміну. Використовують здатність деяких природних і синтетичних ВМС – іонітів – обмінюватись радикалами, що входять до їх складу, на іони. Розрізняють *катіоніти і аніоніти*. Катіоніти – алюмосилікати типу цеолітів, наприклад, $Na_2[Al_2Si_2O_8]$ – пермутити:

$$\mathbf{Na_2R + Ca(HCO_3)_2 = CaR + NaHCO_3.}$$

4) Штучні органічні ВМР, іонно–обмінні смоли. Катіонно–обмінні містять активні групи: HSO_3^-, –COOH, –OH, у яких атом H може заміщуватись на Ca^{2+} і Mg^{2+}. Аніонно–обмінні – активні основні групи: $–NH_2$, =NH, ≡N. Обмінними аніонами є групи OH^-, які утворюються на поверхні смоли при її гідратації. Пропускаючи H_2O через систему катіонітів та аніонітів, одержують дистильовану воду:

$$\mathbf{2RH + Ca^{2+} = R_2Ca + 2H^+ \ (катіонний\ обмін)}$$
$$\mathbf{2ROH + SO_4^{2-} = R_2SO_4 + 2OH^- \ (аніонний\ обмін).}$$

ТЕМА 24
Підгрупа Цинку

1. Загальна характеристика

Zn, Cd і Hg – повні електронні аналоги. Кожний у своєму періоді є останнім *d*–елементом. Загальна електронна формула $\boldsymbol{(n–1)d^{10}ns^2}$. Цим Zn і його аналоги відрізняються від інших *d*–елементів і, навпаки, виявляють подібність з *p*–елементами великих періодів. Тобто, їх слід розглядати як неперехідні елементи, бо не утворюють сполук, у яких *d*–шар був би незаповненим і не проявляють змінної валентності. Від перехідних металів

Zn, Cd і Hg відрізняються і тим, що, хоча вони є металами, усі вони є м'які, легкоплавкі ($T_{пл}(Zn) = 419$, $T_{пл}(Cd) = 321$, $T_{пл}(Hg) = –38{,}9^oC$), а Zn і Cd більш електропозитивні, ніж їхні найближчі сусіди в перехідних рядах. Однак є і деяка подібність до перехідних металів, яка виявляється у схильності елементів IIб–підгрупи до комплексоутворення, особливо з такими лігандами, як NH_3, $Hal^–$, $CN^–$, аміни тощо.

У елементів підгрупи Zn енергії іонізації вищі, ніж у *d*–елементів відповідних періодів. Це пояснюється проникненням зовнішніх $ns^{2–}$ електронів під екран $(n–1)d^{10}$–електронів. Від Zn до Cd спостерігається зменшення $E_{іон}$, що зумовлене більшим значенням *n*. Наступне зростання $E_{іон}$ у Hg зумовлене проникненням $6s^{2–}$електронів не лише під екран $5d^{10}$, але й $4f^{14}$–електронів.

	Zn	**Cd**	**Hg**	**Cu**	**Ag**	**Au**
E eB	9,39	8,99	10,44	**7,73**	**7,58**	**9,23**
r, нм	0,139	0,156	0,160			
φ^o, B	–0,76	–0,40	+0,85			
вміст, ат.%	$1\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-7}$			

У **Hg,** окрім високого значення $E_{іон}$, високий нормальний окислювальний потенціал, і менша реакційна здатність, ніж у Zn і Cd. Ці властивості можна пояснити ефектом "***інертної пари***", який виявляється і в хімічних властивостях Tl, Bi, Pb. На відміну від Zn і Cd сполуки Hg малостійкі. Для Hg характерні похідні радикалу Hg_2^{2+}, у якому атоми зв'язані між собою ковалентним зв'язком –Hg–Hg–, тобто знову виникає конфігурація $6s^2$**.** Ступінь окиснення становить +1.

2. Поширення у природі. Одержання, застосування

Zn утворює 6, Cd – 8, Hg – 7 стабільних ізотопів.

Мінерали: ZnS – *цинкова обманка*, $ZnCO_3$ – *смітсоніт*, Zn_2SiO_4 – *вілеміт*; CdS – *гринокіт*, HgS – *кіновар*. Zn і Cd входять до складу поліметалічних руд. Hg зустрічається і в самородному стані.

Zn міститься в складі черепашок (панцирів) деяких тварин, а також входить до складу рослин: подорожника (0,02%), фіалки (0,05%). У людському організмі – в зубах (0,02%).

Одержують: хімічним відновленням чи електролізом розчинів сполук. Руди випалюють:

$$\mathbf{2ES + 3O_2 = 2EO + 2SO_2}$$

$$\mathbf{EO + C = E + CO}$$

Оскільки HgO малостійкий, одержання Hg із HgS зводиться до однієї стадії:

$$\mathbf{HgS + O_2 = Hg + SO_2}$$

У гідрометалургійному методі одержання цинку на відпалені руди діють розбавленою H_2SO_4, а одержаний $ZnSO_4$ піддають електролізу. Cd витісняють із сульфатних розчинів Zn.

Світове виробництво Zn ~ $5\cdot10^6$ т/рік, Cd – $14\cdot10^3$ т/рік, Hg – $8{,}4\cdot10^3$ т/рік.

Цинк використовують для оцинкування заліза, для одержання різних сплавів. ***Латунь*** **(60% Cu, 40% Zn),** ***томпак*** **(90% Cu, 10% Zn – шкільні**

золоті медалі), *нейзільбер* (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni), *мельхіор* (Cu, Zn, Ni – 5–30%).

Кадмій – регулюючі стержні атомних реакторів, легкоплавкі сплави, гальванічні покриття, електроди лужних акумуляторів.

Ртуть – катод при електрохімічному одержанні NaOH, Cl_2, каталізатор в органічному синтезі при виробництві CH_3COOH, випрямлячі, лампи денного освітлення, ртутні манометри.

3. Історія відкриття

Хоча людство дуже давно використовувало ***латунь*** — сплав міді з цинком, виділення цинку, як окремого елемента відбулося порівняно пізно. Древні римляни отримували латунь, нагріваючи каламін із деревним вугіллям та міддю. Отримання цинку описав ***Страбон*** (I ст. до н. е.). Промислове виробництво цинку в Європі почалося в 1743 р., в Китаї - на 400 років раніше. Чистий цинк отримано тільки у XVI ст. Вважається, що назву ***Цинку*** дав ***Парацельс***, мабуть, як похідну від слова нім. *Zinke* — зубчастий. За іншою версією слово« ***цинк»*** могло бути похідною від перського «***сенг***», що означає «***камінь***».

Кадмій (лат. *cadmia*, грец. kadmeia означає ***цинкова руда***) був відкритий в Німеччині в 1817 р. ***Фрідріхом Штрогмеєром***. Штронгмеєр знайшов новий елемент у забрудненому цинк оксиді, і близько 100 років Німеччина залишалася єдиною країною, що імпортувала цей метал. Вчений назвав метал ***кадмієм***, підкресливши його «родинні зв'язки» з цинком: грецьке слово «***кадмія***» означало «***цинкова руда***».

Ртуть відома з прадавніх часів, згадується у працях ***Аристотеля, Теофраста, Плінія Старшого, Вітрувія*** та інших давніх учених. Латинська назва цього металу «***гідраргірум***», яку дав ртуті грецький лікар ***Діоскорид*** (I ст. до Р. Х.), означає в перекладі «***срібна вода***». У величезному палаці знаменитого своєю жорстокістю китайського імператора Цінь Ши Хуан-ді (259—210 р. до Р. Х.) були створені цілі ріки і озера, наповнені чистою ртуттю. За легендою, цими (смертельно небезпечними для дихання) річками імператор пропливав з наложницями на прикрашених човнах. Масштабність цих побудов показує вже те, що палац Епан і гробницю імператора на горі Лішань будувало 700 000 засуджених на каторжні роботи.

Походження українського слова «ртуть», як і співзвучних з ним назв цього металу в інших слов'янських мовах (давньо-рус. *рътуть*, біл. *ртуць*, рос. *ртуть*, чеськ. *rtut'*, словац. *ortut'*, пол. *rtęć*), не зрозуміле. Запропоновані такі версії: від прасл. *Rьtǫtь* — активного дієприкметника (аналогічно «могуть», «словуть») дієслова *rьti(ti)* — «котити» тощо. Англійська назва ртуті «***mercury»*** походить від середньовічного алхімічного позначення цього елементу — *Mercurius* (на честь планети Меркурій).

4. Прості речовини. Фізичні та хімічні властивості

Zn, Cd і Hg – сріблясто–білі метали. У вологому повітрі поступово вкриваються плівками оксидів і втрачають блиск.

За хімічною активністю Zn і його аналоги поступаються лужноземельним металам. При цьому, на відміну від підгрупи Ca, з ростом порядкового номеру активність металів, як і для інших *d*-елементів, крім підгрупи Sc, знижується. Zn і Cd в електрохімічному ряді напруг металів стоять до H, Hg – після нього. Zn – хімічно активний метал, легко розчиняється в кислотах і при нагріванні – у лугах:

$$Zn + 2H_3O^+ + 2H_2O = [Zn(H_2O)_4]^{2+} + H_2$$

$$Zn + 2H_2O + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

Cd у лугах не розчиняється, з кислотами – менш енергійно взаємодіє, ніж Zn. Hg розчиняється лише у кислотах–окисниках:

$$6Hg + 8HNO_3\ (р., хол.) = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Hg + 4HNO_3\ (к., гар.) = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Zn з дуже розбавленою HNO_3:

$$4Zn + 10HNO_3\ (дуже\ р.) = 4Zn(NO_3)2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Zn і Cd можуть взаємодіяти з концентрованим розчином амоніаку (Cd – у присутності O_2):

$$Zn + 4[NH_3 \cdot H_2O]\ (к.) = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2 + 2H_2O$$

$$2Cd + 8[NH_3 \cdot H_2O]\ (к.) + O_2 = 2[Cd(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2 + 2H_2O$$

При нагріванні Zn і його аналоги активно взаємодіють з активними неметалами. Hg взаємодіє з сіркою та йодом за звичайних умов.

Zn, Cd і Hg легко утворюють сплави один з одним та іншими металами. Сплави Hg – ***амальгами*** – рідкі або тістоподібні. Можна одержати розтиранням чи перемішуванням металу із ртуттю. На розчинності золота у ртуті базується один із способів виділення золота з руди.

5. Сполуки (II)

Для Zn (II) КЧ = 4, Cd – 6, Hg – 2, 4, 6 з лінійним, тетраедричним чи октаедричним розміщенням.

КЧ = 4	$[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, ZnO, ZnS, CdS, HgS, $ZnCl_2$
КЧ = 6	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$, CdO (NaCl), $CdBr_2$, $CdCl_2$
КЧ = 2	H_2NHgCl, HgO, $Hg(CN)_2$

Стійкість однотипних бінарних сполук по підгрупі зменшується, особливо при переході від Cd до Hg. Наприклад, $Zn(OH)_2$ і $Cd(OH)_2$ – стійкі, $Hg(OH)_2$ – невідомий, бо при утворенні розкладається:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO + H_2O + 2NaNO_3$$

Для Hg (II) невідомий і карбонат.

ZnO (*цинкове білило*, входить до складу пудри) розкладається при 1950ºC, CdO – при 1813, HgO – при 400ºC. Малостійкі і Hg_3N_2 і HgC_2, які розкладаються з вибухом.

Забарвлені: CdO – коричневий, HgO – червоний або жовтий, CdS – жовтий, HgS – червоний або чорний, HgI_2 – червоний.

Розчинні солі: галогеніди, крім ZnF_2, $HgBr_2$, HgI_2, сульфати, нітрати. Солі гідролізують.

При розчиненні сполук E (II) у H_2O, а також при взаємодії EO чи $E(OH)_2$ з кислотами утворюються стійкі аквакомплекси $[E(H_2O)_4]^{2+}$ або $[E(H_2O)_6]^{2+}$. Тому для E (II) характерні кристалогідрати, наприклад, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Серед інших катіонних комплексів стійкими є амінокомплекси $[E(NH_3)_4]^{2+}$ і $[E(NH_3)_6]^{2+}$, які утворюються при дії амоніаку на розчини солей:

$$ZnSO_4 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]SO_4$$

З тієї ж причини гідроксиди легко розчиняються в присутності NH_3:

$$Cd(OH)_2 + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6](OH)_2$$

Амоніакати Hg (II) утворюються при надлишку NH_3 і в присутності солей амонію:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = Hg(NH_3)_2Cl_2\downarrow\ (\textit{плавкий білий преципітат})$$

У розведених розчинах утворюється нерозчинна у воді амідна похідна сполука:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = HgNH_2Cl\downarrow + NH_4Cl\ (\textit{неплавкий білий преципітат})$$

Елементи підгрупи Zn утворюють і аніонні комплекси – цинкати, кадміати і меркуріати.

$Zn(OH)_2$ легко розчиняється у лугах:

$$\mathbf{Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]}$$

Амфотерний характер $Zn(OH)_2$ можна зобразити схемою:

$$\mathbf{[Zn(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrow Zn(OH)_2 \leftrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}}$$

Аналогічно поводить себе в рідкому амоніаку амід (дигідридонітрид) $Zn(NH_2)_2$. Як і $Zn(OH)_2$, який не розчиняється у воді, $Zn(NH_2)_2$ не розчиняється в рідкому амоніаку, але легко розчиняється в амонокислотах і амоноосновах:

$$\mathbf{[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Zn(NH_2)_2 \leftrightarrow [Zn(NH_2)_4]^{2-}}$$

У $Cd(OH)_2$ кислотні властивості виражені слабше, ніж у $Zn(OH)_2$. Однак при тривалому кип'ятінні суспензії $Cd(OH)_2$ в концентрованих лугах утворюються, наприклад, $K_4[Cd(OH)_6]$, $Ba_2[Cd(OH)_6]$. За відсутності надлишку лугу вони легко руйнуються водою. Гідроксокомплекси Меркурію нестійкі.

Найстійкішими є комплекси з π–акцепторними лігандами типу CN^-. Утворюються при дії на розчини солей Е (II) основного ціаніду. Осади $E(CN)_2$, які спочатку утворюються, при надлишку основного ціаніду розчиняються:

$$\mathbf{2KCN + ECl_2 = E(CN)_2\downarrow + 2KCl}$$

$$\mathbf{2KCN + E(CN)_2 = K_2[E(CN)_4]}$$

У ряді Zn^{2+}–Cd^{2+} Hg^{2+} посилюється здатність до π–дативної взаємодії, тому в цьому ж ряді зростає стійкість комплексів з лігандами – акцепторами електронних пар ($К_{нест}([Zn(CN)_4]^{2-}) = 1{,}8\cdot10^{-14}$; $К_{нест}([Cd(CN)_4]^{2-}) = 1{,}4\cdot10^{-19}$; $К_{нест}([Hg(CN)_4]^{2-}) = 4\cdot10^{-42}$).

З тієї ж причини стійкість галогенідних комплексів Hg (II) в ряді F^- Cl^-–Br^- –I^- зростає ($К_{нест}([HgCl_4]^{2-}) = 8{,}5\cdot10^{-16}$, $К_{нест}([HgI_4]^{2-}) = 1{,}5\cdot10^{-31}$). Тому, якщо комплексні галогеніди Zn (II) по стійкості належать до подвійних солей, то комплекси Hg (II) дуже стійкі і легко утворюються у розчинах.

Нерозчинний у воді HgI_2 легко розчиняється в KI:

$$\mathbf{2KI + Hg(NO_3)_2 = HgI_2\downarrow + 2KNO_3}$$

$$\mathbf{HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]}$$

Така ж причина розчинності HgS в K_2S:

$$\mathbf{K_2S + HgS = K_2[HgS_2]}$$

Відомо: $M_2^I[E(SCN)_4]$, $M_2^I[E(SO_3)_2]$, $M_2^I[E(NO_3)_4]$, по стійкості це подвійні солі.

Похідні Hg (II) – окисники:

$$\mathbf{2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+},\ E = 0{,}92B}$$

$$\mathbf{Hg^{2+} + 2e = Hg^0,\ E = 0{,}85B}$$

$$\mathbf{Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2}$$

$$\mathbf{HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg + H_2SO_4 + 2HCl}$$

6. Сполуки Hg (I)

Для Hg (I) відомо: Hg_2O – чорний; Hg_2Hal_2 (**$HgCl_2$ – *сулема*, Hg_2Cl_2 – *каломель***), деякі солі. Більшість погано розчинні у воді. Добре розчинна

$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ – основний вихідний матеріал для одержання інших сполук Hg (I).

Сполуки Hg (I) залежно від умов виявляють відновні чи окисні властивості:

$$\mathbf{Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2}$$

$$\mathbf{Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4}$$

Сполуки Hg (I) схильні до диспропорціонування з виділенням вільної ртуті і сполук Hg (II):

$$\mathbf{Hg_2^{2+} = Hg^0 + Hg^{2+}}$$

Стійкішими є Hg_2Cl_2 і Hg_2SO_4, які розкладаються при нагріванні чи освітленні.

Для Zn і Cd утворення сполук E (I) не властиве. Однак відомо. що при розчиненні Cd у розплаві $CdCl_2$ утворюється темно–червоний Cd_2Cl_2. Якщо ж до нього додати $AlCl_3$, то можна виділити жовтий $CdAlCl_4$. Його спектр підтверджує присутність іону $[AlCl_4]^-$. Сполука діамагнітна, тому правильно записувати її формулу як $Cd_2[AlCl_4]_2$. Легко розкладається H_2O, NH_3 з виділенням металічного Cd і Cd^{2+}, тобто у водних розчинах Cd_2^{2+} не виявлено.

Використання сполук: сульфіди – мінеральні фарби; $HgCl_2$ – сулема, отруйна, Hg_2Cl_2 – каломель, неотруйна – у медицині як ртутні мазі; ZnO – цинкові мазі.

Сполуки Cd і Hg дуже отруйні. При отруєнні Cd уражуються нирки і з'являється емфізема (набряк) легенів. Може бути анемія, ураження печінки. $HgCl_2$ – сильна отрута, смертельна доза – 0,3 г. При гострому отруєнні буває блювота, спад серцевої діяльності, зниження температури тіла.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 7

Елементи I-ої групи Періодичної системи

ТЕМА 25

Лужні метали

1. Загальна характеристика

s–Елементи I–ої групи – лужні метали. Електронна формула: $\boldsymbol{ns^1}$**,** ступінь окиснення +1. У порівнянні з елементами інших підгруп у них найнижчі перші іонізаційні потенціали, а розміри атомів та іонів – найбільші. Таким чином, у лужних металів найсильніше виражені металічні властивості. При цьому із збільшенням порядкового номеру у підгрупі зростають розміри атомів і зменшується енергія іонізації. Це свідчить про наростання в ряді Li – Fr металічних ознак елементів.

2. Поширення у природі, добування, історія відкриття

Найменш поширений Францій (сліди). Цезій – $9 \cdot 10^{-5}$ ат.%; Рубідій – $4 \cdot 10^{-3}$ ат.%; Літій – $2 \cdot 10^{-2}$ ат.%; Калій – 1,1 ат.% і Натрій – 2,2 ат.%. Na, Cs – моноізотопні, Li – 2 ізотопи, K– 3 ізотопи.

Мінерали: рідкісних Li і Cs: $LiAl(SiO_3)_2$ – *сподумен*; $LiAl(PO_4)F$ – *амблігоніт*; $Li_2Al_2(SiO_3)_3(F, OH)_2$ – *лепідоліт*; $(Na, Cs)Al(SiO_3)_2 \cdot nH_2O$ – *полуцит*.

Na: NaCl – *галіт*; $NaAlSi_3O_8$ – *альбіт*; Na_3AlF_6 – *кріоліт*; $Na_2B_4O_7$ – *бура*; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – *кристалічна сода*; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – *глауберова сіль або мірабіліт*.

K: $KCl \cdot NaCl$ – *сильвінит*; KCl – *сильвін*; $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – *карналіт*; $KAlSi_3O_8$ – *ортоклаз*. Морська вода містить хлориди K і Na у співвідношенні 1:40.

Одержують метали електролізом розплавів хлоридів.

Літієва лужна земля була відкрита лише в 1817 р талановитим шведським хіміком-аналітиком, одним з учнів Берцеліуса — ***Арфведсоном***. Перед тим у 1800 році бразильський мінералог де Андрада е Сільва, здійснюючи наукову подорож по Європі, знайшов у Швеції два нових мінерали, названих ним *петалітом і сподуменом*. Арфведсон зацікавився петалітом (Li, Na)$[Si_4AlO_{10}]$, провівши повний його аналіз, він виявив незрозумілу спочатку втрату близько 4 % речовини. Повторюючи аналізи більш ретельно, він встановив, що в петаліті міститься «луг досі невідомої природи». Арфведсон продовжував проводити дослідження і виявив літієву землю, або літину, і в деяких інших мінералах (наприклад у сподумені $LiAl[Si_2O_6]$ і в лепідоліті $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$). Але виділити хімічний елемент в чистому вигляді йому не вдалося, він був дуже активним і отримати його було важкою справою. Дуже невелику кількість металевого літію було отримано ***Гемфрі Деві та Бранде*** в 1818 році шляхом злектролізу лугу. І тільки у 1855 році ***Бунзен та Маттессен*** розробили промисловий спосіб отримання металевого літію електролізом хлориду літію. Свою назву цей метал отримав через те, що на відміну від калію і натрію цей луг уперше був виявлений у «царстві мінералів» — «каменях» (грец. λίθος — камінь). Сучасну назву було запропоновано Берцеліусом.

Назва «***натрій***» (англ. і франц. *Sodium*, нім. *Natrium*) походить від стародавнього слова, поширеного в Єгипті, у стародавніх греків (νίτρον) і римлян. Воно зустрічається у Плінія (*Nitron*), у інших стародавніх авторів і відповідає староєврейської нетер (neter). У стародавньому Єгипті *натроном*, або *нітроном*, називали взагалі луг. УВ середні віки назва «***нітрон***» (nitron, natron, nataron) відносилась і до селітрі (Nitrum). Арабські алхіміки називали луг «alkali». З відкриттям пороху в Європі селітру (Sal Petrae) стали строго відрізняти від лугів, і в XVII ст. вже розрізняли нелеткі луги, і леткі (Alkali volatile). Разом з тим було встановлено відмінність між рослинним (Alkali fixum vegetabile - поташ) і мінеральним лугом (Alkali fixum minerale - сода). В кінці XVIII ст. *Клапрот* ввів для мінеральної лугу назву «натрон» (Natron), або натр і для рослинної - «калі» (Kali), Лавуазьє помістив луг в "Таблицю простих тіл", вказавши в примітці до неї, що це, ймовірно, складні речовини, які колись будуть розкладені. Дійсно, в 1807 р ***Деві*** шляхом електролізу злегка зволожених твердих лугів отримав вільні метали - ***калій і натрій***, назвавши їх «***калій***» (Potassium) і «***содій***» (Sodium). Наступного року Гільберт, видавець відомих "Анналів фізики", запропонував іменувати нові метали калієм і натроном (Natronium); Берцеліус скоротив останню назву до «***натрій***» (Natrium). На початку XIX ст. в Росії натрій називали содієм. Гесс, за прикладом Берцеліуса, ввів назву натрій.

Цезій відкрили спектральним аналізом ***Г.Кірхгоф та Р.Бунзен*** в 1860 році у воді Дюркгаймерского мінерального джерела. Цезій став першим елементом, відкритим таким способом. У 1864 році ***Пізані*** виділив цезій з мінералу полуциту. Чистий цезій був отриманий за допомогою електролізу у 1882 році Карлом ***Сеттенбергом***. Названий від лат. ***Caesium*** — небесно-блакитний, оскільки відкритий завдяки яскраво-синім спектральним лініям.

У 1859 р. німецькі вчені ***Г.Кірхгоф та Р.Бунзен*** винайшли спектральний аналіз. ***Рубідій*** став другим, після цезію, елементом відкритим таким чином. Вперше невідомий раніше спектр Бунзен і Кірхгоф помітили в 1861 році, вивчаючи зразок лепідоліту, присланому їм з Саксонії. Пізніше вони виявили, що аналогічна лінія присутня у більш доступному осаді, що утворювався після випаровування води з мінерального джерела

у Шварцвальді. Випарувавши 40 тисяч літрів води, Бунзен отримав суміш хлороплатинатів калію, цезію і рубідію, з яких потім зміг за допомогою фракційної кристалізації отримати чистий тартрат рубідію, а потім відновити його до металічного рубідію за допомогою сажі. Свою назву «***рубідій»*** отримав за кольором найхарактерніших червоних ліній спектру (від лат. ***Rubidus*** — червоний, темно-червоний).

1938 року за пошуки ека-цезію (елемент, передбачений Менделєєвим) взялася ***Маргерiт Перей*** — співробітниця паризького Інституту радію, учениця Марії Склодовської-Кюрі. Саме в Парижі, в Інституті радію вона відкрила цей елемент. Назва «***францій***» походить від фр. ***France*** — батьківщини першовідкривачки.

3. Фізичні властивості та застосування.

Усі метали дуже м'які (м'якші за тальк). Більшість мають сріблясто–білий колір, цезій – золотистий. Кристалізуються в ОЦК. На повітрі швидко тьмяніють, тому їх зберігають під шаром гасу, вазеліну чи парафіну у запаяних ампулах. Дуже легкі ($\rho < 2$ г/см^3), легкоплавкі, електропровідні.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
r, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
r_{E+}, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,175
E_i, еВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
$T_{пл}$, ºС	179	97,8	63,5	38,5	28,5	15–23
$T_{кип}$, ºС	1340	883	760	696	708	–
ρ, г/см^3	0,534	0,966	0,86	1,52	1,87	2,1

Завдяки легкоплавкості, високій теплопровідності і малій густині **Na** використовується як теплоносій у клапанах авіаційних двигунів, в ядерних установках, у машинах для литва під тиском і в інших випадках, де необхідне рівномірне нагрівання до 400–600ºС; в металотермії. Металічний **Na** і його сплав з К використовується в органічному синтезі. Як відновник використовується амальгама **Na**.

Найважливіша область застосування **Li** – атомна енергетика. Його використовують для одержання Тритію:

$$^6_3Li + ^1_0n = ^3_1H + ^4_2He$$

Калій – каталізатор при добуванні синтетичних каучуків.

Rb і Cs – у виробництві фотоелементів, що працюють у видимій, УФ та ІЧ–областях спектра. **Cs** найлегше іонізується. Завдяки цьому, а також внаслідок великої атомної маси та низької температури кипіння перспективним є його використання як пального у ракетних двигунах, міжпланетних космічних кораблях.

4. Хімічні властивості

Добре сполучаються з O_2, Hal_2, S і, навіть, N_2, H_2, C, а також багатьма металами.

По відношенню до галогенів і кисню найактивнішими є **Rb і Cs,** до азоту – **Li. Rb і Cs** у кисні самоспалахують, **Na і Li** займаються при деякому нагріванні. При цьому Літій утворює оксид **Li_2O,** Натрій – пероксид **Na_2O_2, К, Rb і Cs** – супероксиди **EO_2**.

Пероксиди забарвлені: в жовтий (Na_2O_2, CsO_2), оранжевий (KO_2) та коричневий (RbO_2) кольори**.**

Будучи дуже активними по відношенню до води (**K, Rb і Cs самоспалахують),** утворюють луги: **$E + 2H_2O = 2EOH + H_2$**

5. Сполуки (I)

Білі (Li) кристалічні речовини, солі або солеподібні сполуки. У ряді Li–Cs посилюються основні властивості, тому за хімічною природою, розчинністю і характері гідролізу сполуки Li нагадують похідні Магнію. Погано розчинні LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4.

Оксиди. Li_2O одержують взаємодією простих речовин, оксиди ж інших елементів (Rb_2O – жовтий, Cs_2O – оранжевий) одержують відновленням E_2O_2 (EO_2) металом.

Пероксиди, супероксиди. Для літію малохарактерні. Однак відомий Li_2O_2. Для натрію – малостійкі NaO_2 і NaO_3. Для K, Rb і Cs пероксиди E_2O_2 є менш стійкі, ніж для натрію і менш стійкі, ніж супероксиди.

Пероксиди і супероксиди – сильні окисники. Водою і, тим більше, кислотами розкладаються з виділенням кисню:

$$2KO_2 + 2HCl = 2KCl + H_2O_2 + O_2$$

Ще сильніші окисники – озоніди. Утворюються дією озону на тверді гідроксиди:

$$4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + O_2 + 2H_2O$$

При зберіганні чи на світлі розкладаються:

$$2KO_3 = 2KO_2 + O_2$$

З водою – бурхливо виділяють кисень:

$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2$$

Гідроксиди. Утворюються при взаємодії EO чи вільного металу з водою. Безбарвні, гігроскопічні речовини, сильні основи. LiOH при накалюванні (на відміну від інших EOH) розкладається:

$$LiOH = Li_2O + H_2O$$

LiOH одержують електролізом водних розчинів LiCl. Застосовують як електроліт в акумуляторах.

NaOH (***їкий натр, каустична сода***) у великих кількостях використовується у різних галузях промисловості – виробництво фарб, мил, целюлози.

Одержують електролізом водних розчинів NaCl. З хімічних методів найпоширеніший – вапняковий.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

Оброблена таким чином сода стає їдкою (грецькою – каустичною), тому і NaOH, одержаний у такий спосіб, називається ***каустичною содою***.

Натронне вапно: суміш NaOH + $Ca(OH)_2$ або NaOH + CaO. Використовується для поглинання CO_2 в протигазах, аквалангах.

Гідроксиди EOH, крім LiOH, сублімують без розкладу. KOH – ***їдке калі***. Одержують електролізом розчину KCl.

Для E відомі ***персульфіди***: Li_2S_2, Na_2S_n (n = 2÷5), E_2S_n (n = 2÷6). Одержують кип'ятінням сульфідів у надлишку S або сплавлянням сухих сульфідів з сіркою. Стійкість полісульфідів в ряді Li–Cs зростає.

Солі. Найважливіше значення мають карбонати натрію і калію. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – *кристалічна сода,* Na_2CO_3 – *кальцинована сода,* $NaHCO_3$ –

питна сода, K_2CO_3 *– поташ.* Використовується в миловарінні, хімічній, паперовій, текстильній, харчовій промисловостях.

Соду одержують аміачно–хлоридним методом:

$$\mathbf{NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl}$$

Відновленням Na_2SO_4 вугіллям в присутності $CaCO_3$:

$$\mathbf{Na_2SO_4 + C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + CO_2}$$

Заслуговує уваги той факт, що від Cs до Li зменшується розчинність солей, утворених малими аніонами (F^-, CO_3^{2-}). І, навпаки, від Li до Cs зменшується розчинність солей з великими аніонами (ClO_4^-, ReO_4^-, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$). Тому утворенням осадів цих солей користуються для виявлення іонів K^+, Rb^+ і Cs^+.

Для виявлення К+:

$$\mathbf{K^+ + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6\downarrow}$$ **– білий кристалічний осад, винний камінь**

Для виявлення Na користуються випаданням зелено–жовтого дрібнокристалічного натрій ураніл–ацетату чи гексагідроксостибату $Na[Sb(OH)_6]$ (дрібні безбарвні кристали):

$$\mathbf{Na^+ + UO_2^+ + CH_3COO^- + 2CH_3COOH = Na(UO_2)(CH_3COO)_3}$$

$$\mathbf{K[Sb(OH)_6] + Na^+ = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + K^+}$$

Іони металів надають певного забарвлення полум'ю пальника: Li – кармінно–червоне; Na – жовте; K, Rb, Cs – фіолетове.

ТЕМА 26
Підгрупа Купруму

1. Загальна характеристика

Cu, Ag, Au – кожен передостанній *d*–елемент у своєму періоді. Таким чином, в атомах елементів підгрупи Cu в ***(n–1)d***–стані повинно бути по 9 електронів. Але, у зв'язку із стійкістю $\boldsymbol{d^{10}}$–конфігурації, енергетично більш вигіднішим є перехід 1-го *s*–електрона в ***(n–1)d***–стан. Тому у Cu, Ag, Au на зовнішньому шарі є 1*s*–електрон, а на передостанньому – 18 ($\boldsymbol{s^2p^6d^{10}}$) електронів.

У елементів підгрупи Cu І–а енергія іонізації значно вища, ніж у лужних металів. Це пояснюється проникненням зовнішнього *s*–електрона під екран $\boldsymbol{(n–1)d^{10}}$–електронів. По підгрупі від Cu до Ag енергія іонізації зменшується, що зумовлено більшим значенням ***n***. Далі у Au спостерігається зростання E_i, яке зумовлене проникненням 6*s*–електрона під екран $\boldsymbol{5d^{10}}$**– і** $\boldsymbol{4f^{14}}$**–**електронів.

	Cu	Ag	Au
r, нм	0,128	0,144	0,144
E_i, еВ	7,73	7,58	9,23
спорідненість до електрону	2,4	2,5	2,1
вміст, мол.%	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-8}$

Стосовно ІІ–ї енергії іонізації (видалення електрона з ***(n–1)d^{10}***–шару), то у всіх елементів вона близька і за значенням значно менше, ніж у лужних металів.

Відповідно елементи підгрупи Cu виявляють ступені окиснення +1, але і +2, і +3. Для **Cu** найхарактернішим є ступінь окиснення +2; для **Au** – +3; а для **Ag** – +1. Особлива стійкість ступеня окиснення +1 у Ag пояснюється відносно більшою стійкістю конфігурації 4***d^{10},*** оскільки така конфігурація утворюється вже у Pd, який є попередником Ag у Періодичній системі.

Цікавим є те, що спорідненість до електрону у Cu, Ag, Au (таблиця) значно більша не лише спорідненості до електрону лужних металів, але, навіть, Оксигену та Сульфуру. Цей факт зумовлений *ефектом проникнення* зовнішніх *s*–електронів до ядра.

Все це зумовлює велику схильність Cu і його аналогів до утворення ковалентного зв'язку, ніж у лужних металів.

Елементи підгрупи Cu можуть утворювати як катіонні, так і аніонні комплекси. Із ростом ступеня окиснення тенденція до утворення аніонних комплексів зростає. Значення КЧ залежать від ступеня окиснення:

Ст. окиснення	**КЧ**	Приклади сполук
+1	**2**	Cu_2O, Ag_2O, AgCN, AgSCN, AuI, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$
	4	CuHal, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Ag(SCN)_4]^{3-}$, AgI
	6	AgCl, AgBr, AgF
+2	**4 (квадр.)**	CuO, $CuCl_2$
	6	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$
+3	**4**	$KCuO_2$, $AuHal_3$, $[AuHal_4]^-$, $Cs[CuCl_4]$

2. Поширення у природі, добування, історія відкриття

Cu, Ag, Au у природі зустрічаються як у вільному, так і у зв'язаному стані. Au моноізотопний, Cu і Ag мають по 2 ізотопи.

Cu і Ag зустрічаються у вигляді сульфідних руд, часто разом з сульфідами інших елементів (Zn, Pb, Fe).

Поширені мінерали: $CuFeS_2$ – *мідний колчедан або халькопірит*; Cu_2S – *мідний блиск*; Cu_3FeS_3 – *борніт*; Cu_2O – *куприт*; $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ – *малахіт*; $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$ – *азурит*; Ag_2S – *аргентит*; AgCl – *рогове срібло*; Ag_3SbS_3 – *піраргірит*; $AuTe_2$ – *калаверит*.

Cu входить до складу живих організмів. У кістках та зубах тварин виявлено до 0,001% Cu. У деяких тварин (восьминіг та морський їжак) Cu у вигляді гемоціаніну – координаційної сполуки, яка нагадує хлорофіл, знаходять у крові. Сполуки Cu впливають на розвиток рослин, підвищують врожайність деяких культур, тому її солі спеціально вводять до ґрунту як мікродобриво. Нестача Cu у людському організмі веде до зменшення утворення гемоглобіну.

Самородне золото зустрічається переважно у вигляді розсипів золотого піску (в середньому 2–4 г в 1 т піску). З розсипів його добувають відмиванням від пустої породи після розмелювання руди, а частіше переведенням у розчин і відокремленням від пустої породи. Як розчинник при його добуванні використовують Hg або водний розчин KCN.

У першому випадку Au переводять у амальгаму, і тоді його легко відділити від пустої породи, а потім і від Hg відгонкою. При дії ж розчину KCN:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

Потім його обробляють цинковим пилом:

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn = 2Au + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

Ag одержують пірометалургійним способом при переробці руд. При окисненні суміші сульфідів Pb, Zn і Ag і подальшому відновленні оксидів добувають розплавлений метал. Очищають метал (*афінаж*) електролізом розчину $AgNO_3$. Катодом є пластини з чистого Ag, анодом – технічний метал.

Пірометалургійний метод одержання **Cu** з $CuFeS_2$**:**

$$2CuFeS_2 + 5O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$$

Гідрометалургійні методи одержання **Cu** базуються на селективному розчиненні мідних мінералів у розбавлених розчинах H_2SO_4 чи NH_3. З одержаних розчинів **Cu** витісняють Fe або електролізом.

Початок ***мідної доби*** поклало освоєння людьми техніки гарячого кування і литва, якому багато сприяло поширення гончарного виробництва. Печі й керамічні форми для відливання дали можливість освоїти методи переробки самородної міді. Сталося це на Близькому Сході приблизно у IV тисячолітті до н. е., в Європі і Китаї в II—III тисячолітті до н. е., а в Перу на початку I тисячоліття до н. е.

Наступний етап розвитку технологій настав вже наприкінці III тисячоліття до н. е., коли була відкрита можливість отримання металів не лише з руди. У зв’язку з відносною простотою отримання з руди і порівняно невисокою температурою плавлення ***мідь*** — найперший метал, який був освоєний людиною. Одночасно, швидше за все випадково, було встановлено, що, якщо в тигель, де плавиться мідь, додати трохи олова і цинку якість отриманого матеріалу суттєво покращиться.

На початку II тисячоліття до н. е. мідь стала замінюватися бронзою. Приблизно у цю ж пору з’явилися й перші залізні вироби, але м’яке залізо (не придатне до лиття, оскільки вимагало надмірно високих температур), як матеріал для зброї і сільськогосподарських знарядь, не могло конкурувати з бронзою, — ***бронзова доба*** тривала ще 1000 років, аж до освоєння технологій навуглецьовування, гартування і зварювання сплавів заліза. І пізніше бронза зберігала свою роль, тому що перевершувала залізо в технологічності, — якщо форму залізному виробу можна було надавати лише куванням (тому навіть старовинні цвяхи мали квадратний перетин), то бронзові знаряддя можна було виливати. З XV століття бронза знову стала стратегічним матеріалом, оскільки виявилося, що вона незамінна для виготовлення гармат. Мідь і її сплави з глибокої давнини служили для карбування монет і медалей.

Українське слово «***мідь***» (разом з рос. *медь*, пол. *miedź*, чеськ. *měď*) походить від прасл. **mědь*. Слов'янське «мідь» не має чіткої етимології, були запропоновані такі версії: слово запозичене з германських мов і пов’язує його з давн.-нім. *smîda* («метал»);

слов’янське походження, пов’язуючи його зі староцерк.-слов. *смѣдъ* («темний»); від назви стародавньої країни Мідії (іранське *Māda*-, грец. Μηδία); слов’янське слово з хеттськ. *miti-, mita*- («червоний»), тобто, буквально — «червоний метал». Латинська

назва міді ***cuprum***, «***купрум***» бере своє походження від назви острова Кіпр (грец. Κύπρος, у латинській передачі *Kúpros*), де у давнину існував широкий промисел мідних предметів. Алхіміки звали мідь словом *Venus* («Венера»), пов'язуючи її з планетою Венера.

Срібло відоме людству з найдавніших часів, але значно пізніше ніж золото, через те що в чистому вигляді зустрічається в природі дуже рідко. Грецькі хроніки приписують відкриття срібла греку ***Еаку*** близько 1300 до н. е. Срібло, як і золото, часто зустрічалося в самородному вигляді — його не доводилося виплавляти з руд. Це визначило досить значну роль срібла в культурних традиціях різних народів. В Ассирії й Вавилоні срібло вважалося священним металом і було символом Місяця. У Середні віки срібло і його сполуки були дуже поширені серед алхіміків. Із середини XIII ст. срібло стає звичним матеріалом для виготовлення посуду. Срібло й донині використовується для карбування монет. Перу та Мексика добувають срібло з 1546 року й станом на початок XXI століття, залишаються основними світовими його постачальниками.

Латинська назва ***argentum*** походить від пра-і.є. **arǵ-* («ясний»). В елліністичному Єгипті, можливо і раніше, срібло часто називали місяцем і позначали знаком місяця (переважно — зростаючим). Серед алхіміків ця назва срібла також була дуже поширеною.

Українська назва ***срібло*** (заст. *серебро*, дав.-рус. *сьребро, срѣбро, сребро*) походить від прасл. **sьrebro* (південні діалекти праслов'ян), **serbro* (північно-західні діалекти). У деяких мовах назва срібла водночас означає «гроші», наприклад фр. *argent*. Від слова ***argentum*** походить назва країни Аргентина.

Золоті вироби, виявлені під час розкопок найдавніших людських поселень епохи неоліту в горах Франції, в кельтських могильниках, в давніх похованнях на терені України, додинастичних пам'ятниках Єгипту, серед найдавніших культурних шарів в Індії і Китаї. Рафінування золота і відокремлення його від срібла почалося у 2-й половині II-го тисячоліття до н. е. Сучасні дані пов'язують початок використання золота з VI тисячоліттям до н. е. Краса й рідкісність цього металу сприяли створенню дорогоцінних виробів мистецтва, що стали знаковими символами багатства давніх володарів країн Месопотамії, Кавказу, Єгипту. Уже в стародавньому світі золото виконувало функцію скарбу (накопичення й збереження вартості праці), причому з кінця IV тисячоліття до н. е. в Єгипті його використовують як платіжний засіб. За царювання фараона першої династії Менеса виникла практика таврування зливків, що давало гарантію ваги й проби.

Слово «***золото***» походить із прасл. *zolto*. З ним споріднені сх.-лит. *žeĩtas* «золотий», «золотаво-жовтий», латис. *zèlts* тощо. Назва же хімічного елемента «***Аурум***» походить від латинського слова ***aurum***, що в перекладі буквально означає золото.

3. Фізичні та хімічні властивості простих речовин

Cu, Ag, Au – метали червоного, білого та жовтого кольорів, мають ГЦК. Температури плавлення і кипіння вищі, ніж у лужних металів ($T_{пл}$(Cu) = 1084, $T_{пл}$(Ag) = 961, $T_{пл}$(Au) = 1046ºC). Метали (особливо Au) надзвичайно пластичні, вони переважають інші метали по теплопровідності і електропровідності. Тому Cu широко використовується в електротехніці.

Ag і Au як м'які і корозійностійкі метали використовують в ювелірній справі. Із Au виготовляють точні лабораторні прилади. Воно є мірилом вартості усіх товарів, особливо у міжнародній торгівлі. Для виготовлення монет використовують і Ag.

З Cu виготовляють бронзу (90% Cu і 10% Zn), латунь (60% Cu і 40% Zn), мельхіор (68% Cu, 30% Ni, 1% Mn і 1% Fe), нейзільбер (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni), монетні сплави (95% Cu, 5% Al; 80% Cu і 20% Ni).

Хімічна активність металів невелика і зменшується вниз по підгрупі. Найлегше реагують з галогенами (Cu – за звичайних умов, Ag і Au – при нагріванні). З O_2 безпосередньо взаємодіє лише Cu: при температурі червоного розжарення (200ºС) утворюється CuO; при вищій температурі – Cu_2O (400–500ºС). З сіркою безпосередньо реагують Cu і Ag. З H_2 Cu і його аналоги не реагують.

На повітрі Cu окиснюється і покривається щільною зеленувато–сірою плівкою $(CuOH)_2CO_3$ (*патина*). За наявності у повітрі H_2S Ag вкривається чорним нальотом Ag_2S.

В електрохімічному ряді напруг металів стоять після H_2, тому кислоти їх окиснюють за рахунок аніону: Cu і Ag розчиняються в HNO_3 і концентрованій H_2SO_4, Au – гарячій концентрованій H_2SeO_4. Кращим розчинником для Au є насичений Cl_2 розчин HCl і царська горілка:

$$\mathbf{2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O}$$

$$\mathbf{Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O}$$

$$\mathbf{2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]}$$

За відсутності окисників стійкі до дії лугів. Усі розчиняються в розчинах основних ціанідів в присутності O_2:

$$\mathbf{4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Ag(CN)_2] + 4NaOH}$$

Cu, крім того, розчиняється у водних розчинах NH_3 в присутності O_2 при нагріванні:

$$\mathbf{4Cu + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O = 4[Cu(NH_3)_2]OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2}$$

білий синій

4. Сполуки (I)

Ступінь окиснення +1 найхарактерніший для Ag. Для Cu і Au стабілізується у водних розчинах за рахунок π-акцепторних лігандів, наприклад, CN^-, I^-. КЧ(Cu і Au) = 2, 4; для Ag – 6.

Бінарні сполуки Cu (I), Ag (I) і Au (I) – тверді кристалічні солеподібні речовини, у більшості нерозчинні у воді. Похідні Ag (I) утворюються при безпосередній взаємодії простих речовин, похідні Cu (I) і Au (I) – при відновленні сполук Cu (II) і Au (III).

Із солей оксигеновмісних сполук найстійкішими є солі Ag (I). Розчинні у воді: $AgNO_3$, $AgClO_4$, $AgClO_3$. Погано розчинні - Ag_2SO_4, Ag_2CO_3, Ag_2CrO_4, AgHal.

Для E (I) аквакомплекси нестійкі , тому кристалогідрати не характерні. Але для Cu (I) і Ag (I) стійкі амоніакати $[E(NH_3)_2]^+$. Тому більшість сполук Cu (I) і Ag (I) добре розчиняються у присутності амоніаку:

$$\mathbf{CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl}$$

$$\mathbf{Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH}$$

Гідроксиди EOH нестійкі. При спробі їх одержати за обмінними реакціями виділяються оксиди: Cu_2O (червоний), Ag_2O (темно-коричневий):

$$\mathbf{2AgNO_3 + 2\ NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O}$$

Комплексні гідроксиди $[E(NH_3)_2]OH$ значно стійкіші і за силою наближаються до лугів. Це пояснюється зменшенням поляризуючої дії E^{1+} на іони OH^- за рахунок екранування молекулами NH_3.

Бінарні сполуки Е (I) виявляють кислотну природу. Це проявляється при їх взаємодії з основними сполуками. При цьому утворюються купрати (I), аргентати (I) та аурати (I).

E_2O дещо розчиняються в концентрованих розчинах лугів:

$$Cu_2O + 2NaOH + H_2O = 2Na[Cu(OH)_2]$$

Нерозчинні у воді і кислотах галогеніди EHal розчиняються в концентрованих розчинах HHal чи основних галогенідів:

$$CuCl + HCl = H[CuCl_2]$$
$$AgI + KI = K[AgI_2]$$

Аналогічно поводять себе і нерозчинні у воді ECN, E_2S тощо.

Цікавою є реакція розчинення AgBr в розчині натрій гіпосульфіту $Na_2S_2O_3$, на якій базується закріплення фотоматеріалів:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Сполуки Cu (I) і Au (I) – відновники, легко окислюються, навіть, киснем повітря:

$$4CuCl + O_2 + 4HCl = 4CuCl_2 + 2H_2O$$

А також диспропорціонують:

$$2CuCl = CuCl_2 + Cu$$
$$3AuCl + KCl = K[AuCl_4] + Au$$

Більшість сполук (I) при незначному нагріванні чи освітленні розкладаються. Тому їх слід зберігати в банках з темного скла. Чутливі до дії світла галогеніди Аргентуму використовують для виготовлення світлочутливих емульсій. Cu_2O використовують для фарбування скла, емалей і внапівпровідниковій техніці.

5. Сполуки (II)

Ступінь окиснення +2 характерний лише для Купруму. КЧ = 4 і 6. Існують як катіонні, так і аніонні комплекси. Так, при розчиненні чорного CuO і голубого $Cu(OH)_2$ у кислотах утворюються голубі аквакомплекси $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Таке ж забарвлення мають і більшість кристалогідратів, хоча зустрічаються і зелені, наприклад, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$.

Із катіонних комплексів характерними є амоніакати $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, які утворюються при дії амоніаку на розчини солей Cu (II). З цієї ж причини $Cu(OH)_2$ розчиняється у водних розчинах NH_3:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 + 2H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

Заміна в аквакомплексі $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ молекул води на нітрогенвмісні ліганди призводить до появи інтенсивнішого синього забарвлення (en – етилендіамін):

$[Cu(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} \rightarrow [Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$

Голубий → синій → яскраво-синій

Сполуки Cu (II) стійкіші, ніж однотипні сполуки Cu (I). Так, $Cu(OH)_2$ розкладається на CuO і H_2O при нагріванні; розкладання CuF_2 і $CuCl_2$ на CuHal і Hal_2 починається при 950 і 500ºС відповідно. Але CuI_2 розкладається вже при кімнатній температурі, тому при спробі його одержати відбувається окисно-відновна реакція:

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$$

Нестійкі також $Cu(CN)_2$ і $Cu(SCN)_2$:

$$2CuSO_4 + 4KCN = 2CuCN + (CN)_2 + 2K_2SO_4$$
$$2CuSO_4 + 4KCN = 2CuSCN + (CN)_2 + 2S + 2K_2SO_4$$

Для Cu (II) відомі також і аніонні комплекси – купрати. Зокрема, $Cu(OH)_2$ при нагріванні в концентрованих розчинах лугів частково розчиняється, утворюючи сині $M_2^I[Cu(OH)_4]$. У водних розчинах вони легко розкладаються.

При надлишку основних галогенідів $CuHal_2$ утворюють галогенокупрати $M[CuHal_3]$ і $M_2[CuHal_4]$.

Досить стійкі і добре розчинні ціанокупрати $M_2^I[Cu(CN)_4]$. Аніонні комплекси відомі з CO_3^{2-}, SO_4^{2-} та іншими аніонами.

Для Ag (II) стійкішим є AgF_2 і деякі сполуки з органічними лігандами. Сполуки Au (II) нестійкі.

Найважливішою з сполук Cu (II) є $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Використовують для виготовлення мінеральних фарб, для боротьби з шкідниками і хворобами рослин у сільському господарстві (бордоська рідина: $CuSO_4 \cdot 5H_2O + Ca(OH)_2$), як вихідний продукт для одержання міді та її сполук

6. Сполуки (III)

Ступінь окиснення +3 найхарактерніший для Au. З простих сполук відомі: Au_2O_3 – чорно-бурий, AuF_3 – оранжевий, $AuCl_3$ - червоний, $AuBr_3$ – темно-бурий, $Au(OH)_3$ – червоно-коричневий.

У воді розчинні лише $AuCl_3$ і $AuBr_3$. Вихідним продуктом для одержання сполук Au (III) є $AuCl_3$, який одержують взаємодією порошку Au з надлишком Cl_2 при 200ºС.

Сполуки Au (III) – амфотерні з переважанням кислотних властивостей. $Au(OH)_3$ легко розчиняється в лугах:

$$Au(OH)_3 + NaOH = Na[Au(OH)_4]$$

Навіть, його розчинення в кислотах відбувається за рахунок утворення аніонних комплексів:

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O$$

Нітрато і ціаноаурати (III) виділено у вільному стані. У присутності солей лужних металів утворюються: $M[Au(NO_3)_4]$, $M[Au(SO_4)_2]$, M[Au(CN)4], $M[AuS_2]$.

Кислотний характер галогенідів Au (III) виявляється у їхній схильності утворювати галогеноаурати $M[AuHal_4]$.

При гідролізі галогеніди Au (III) також дають комплекси:

$$AuCl_3 + HOH = H[Au(OH)Cl_3] \text{ або}$$
$$AuCl_3 + HOH = H_2[AuOCl_3]$$

Кислота $H_2[AuOCl_3]$ з іонами Ag^+ утворює важкорозчинну сіль $Ag_2[AuOCl_3]$, а не AgCl, що є свідченням особливої стійкості комплексного аніону.

Для Cu (III) і Ag (III) відомі флуоропохідні: синій $K_3[CuF_6]$ і жовтий $K[AgF_4]$.

Сполуки Cu (III) можна одержати окисненням $Cu(OH)_2$ у лужному середовищі:

$$2Cu(OH)_2 + KClO + 2KOH = 2KCuO_2 + KCl + 3H_2O$$

Ступінь окиснення +3для Cu і Ag стабілізується у комплексних періодатах (VII) та телуратах (VI): $K_7[Cu(IO_6)_2]\cdot 7H_2O$, $Na_9[Cu(TeO_6)_2]$, $K_6H[Ag(IO_6)_2]\cdot 10H_2O$, $Na_6H_3[Ag(TeO_6)_2]\cdot 20H_2O$.

Сполуки Cu (III) і Ag (III) – сильні окисники. Усі розчини сполук E (III) отруйні!

7. Сполуки (V)

При взаємодії Au з KrF_2 одержано AuF_5 – кристалічну речовину червоно-коричневого кольору:

$$\mathbf{2Au + 5KrF_2 = 2AuF_5 + 5Kr}$$

AuF_5 виявляє кислотні властивості, з основними флуоридами дає комплекси:

$$\mathbf{NaF + AuF_5 = Na[AuF_6]}$$

Сполуки Au (V) – сильні окисники. AuF_5 окиснює, навіть, XeF_2:

$$\mathbf{AuF_5 + XeF_2 = AuF_3 + XeF_4}$$

Для Au (V) відомі сполуки типу $[XeF][AuF_6]$, $[XeF_5][AuF_6]$, $[BrF_5][AuF_6]$, $O_2[AuF_6]$.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 8

Елементи VIII групи Періодичної системи

ТЕМА 27

Інертні гази

1. Загальна характеристика

До елементів VIII групи головної підгрупи належать He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Були відкриті у 1892–1898 р.р. В. Рамсеєм спільно з М. Треверсом. He – у 1868 р. в спектрі Сонця.

Їхні атоми мають завершену конфігурацію зовнішнього шару: $\boldsymbol{1s^2}$ (He) і $\boldsymbol{ns^2np^6}$. Ці конфігурації дуже стійкі, про що свідчать високі значення потенціалів іонізації:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
E, еВ	24,59	21,57	15,76	14,00	12,13	10,75
Ткип, К	**4**	27	87,3	120,3	166	208
Ткип, °С	–269	–246	–186	–153	–108	–62
φ, %	$5\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$9{,}3\cdot10^{-1}$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$8{,}6\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-20}$

У вільному стані усі – низькокиплячі гази, фізичні властивості яких закономірно змінюються із збільшенням заряду ядра. З усіх відомих речовин He має найнижчу температуру кипіння (**4 К!**).

Інертні гази характеризуються дуже низькою хімічною активністю. Сполуки He, Ne і Ar зовсім не добуто. Благородні гази існують в атомарному стані, тобто не сполучаються у молекули.

Суттєва відмінність елементів підгрупи Kr зумовлена меншими величинами E_i. Тому Kr, Xe і Rn утворюють сполуки, у яких виявляють ступені окиснення +2, +4, +6 і +8.

У міру збільшення атомних радіусів поляризованість одноатомних молекул зростає і характеризується співвідношенням: He:Ne:Ar:Kr:Xe = 1:2:3:12:20, тобто поляризованість Xe у 20 разів перевищує поляризованість He. Це зумовлює посилення міжмолекулярної взаємодії і, як наслідок, підвищення температур плавлення і кипіння. У ряді He–Ne–Ar–Kr–Xe–Rn зростає розчинність у воді і органічних розчинниках, посилюється здатність до адсорбції.

Гелій найгірше розчиняється у розчинниках. При 0ºC в 1 л H_2O розчиняється менше 10 мл He, тобто у 2 рази менше, ніж H_2 і в 51000 разів менше, ніж HCl.

2. Гелій

Гелій – найпоширеніший елемент космосу після Гідрогену. Спектральний аналіз показує його присутність в атмосфері Сонця, зірок, метеоритів. Накопичення ядер ^{4}He у Всесвіті зумовлене термоядерною реакцією, яка є джерелом сонячної та зіркової енергії:

$$4\,{}^1_1H = {}^4_2He + 2\beta^+ + 2\bar{\nu}$$

У земній корі He накопичується за рахунок *α*–розпаду радіоактивних елементів, міститься розчиненим у мінералах, в самородних металах.

Ядра He (*α*–частинки) надзвичайно стійкі і широко використовуються для проведення різних ядерних реакцій.

Гелій використовується для створення інертної атмосфери при зварці металів, при консервації харчових продуктів. Рідкий He застосовують як холодоагент у фізиці низьких температур.

3. Неон

За рахунок високого іонізаційного потенціалу Неон не утворює сполук валентного типу. У порівнянні з Гелієм, Неон трошки краще розчиняється і адсорбується.

Ne отримують разом з He як побічний продукт процесу зрідження і розділення повітря. Розділення He і Ne здійснюється шляхом адсорбції або конденсації. Адсорбція Ne – активованим вугіллям. Конденсаційний метод базується на виморожуванні Ne при охолодженні суміші рідким H_2.

Ne використовують в електровакуумній техніці для наповнення стабілізаторів напруги, фотоелементів та інших приладів. Різні типи неонових ламп з характерним червоним світінням використовують на маяках, у освітлювальних приладах, в світловій рекламі.

4. Аргон

Завдяки великій стійкості електронної структури атома Ar (E_i = 15,76 еВ) сполуки валентного типу для Ar не отримані. Маючи більший розмір атома, Ar більш схильний до утворення міжмолекулярних зв'язків, ніж He і Ne. Тому Ar має вищі температури плавлення і кипіння. Він краще адсорбується.

Ar утворює молекулярні сполуки включення – *клатрати* – з водою, фенолом, толуолом тощо. Гідрат наближеного складу $Ar\cdot 6H_2O$ – кристалічна

речовина, утворюється безпосередньою взаємодією аргону з водою при 0ºС і $p = 1{,}5 \cdot 10^7$ Па. З H_2S, SO_2, CO_2, HCl Ar утворює подвійні клатрати.

Ar одержують при розділенні рідкого повітря, а також з відходів газів синтезу NH_3.

Ar використовують в металургійних та хімічних процесах, які потребують інертної атмосфери (аргоново–дугове зварювання Al і алюмо–магнієвих сплавів), в світлотехніці (флуоресцентні лампи, лампи накалювання, розрядні трубки), електротехніці, ядерній енергетиці (іонізаційні лічильники, камери).

5. Підгрупа Криптону

Kr, Xe і Rn мають менші енергії іонізації, тому вони здатні утворювати сполуки звичайного типу. Xe виявляє ступені окиснення +2, +4, +6 і +8.

У ряді He–Xe зростає поляризованість молекул, температури плавлення і кипіння, здатність до адсорбції, стійкість сполук включення.

Kr застосовують в електровакуумній техніці, його суміш з Xe – в якості наповнювачів освітлювальних ламп і трубок. Радіоактивний Rn використовується у медицині (радонові ванни).

6. Сполуки елементів підгрупи Kr

Усі сполуки одержують з флуоридів, які отримують прямим синтезом з простих речовин. Усі реакції утворення флуоридів – екзотермічні. Ксенон горить в атмосфері фтору яскравим полум'ям. Склад продуктів реакцій залежить від складу вихідної суміші, умов реакції та часу. Синтез флуориду криптону відбувається складніше – він потребує затрат енергії.

Загальний огляд сполук елементів підгрупи Kr наведено у таблиці:

Тип сполук	Ступінь окиснення			
	+2	**+4**	+6	+8
Галогеніди	KrF_2, XeF_2, $XeCl_2$	XeF_4, $XeCl_4$	XeF_6	–
Оксиди	–	–	XeO_3	XeO_4
Оксофлуориди	–	–	$XeOF_4$	XeO_3F_2
Комплекси	$[EF][MF_6]$	$[XeF_3][MF_6]$	$[XeF_5][MF_6]$	$[XeOF_5][MF_6]$
Солі кислот	$Xe(ClO_4)_2$	–	Ba_3XeO_6	Ba_2XeO_6
Кислоти	–	–	H_2XeO_4, $Xe(OH)_6$	H_4XeO_6
E = Xe, Kr; M = Pt, Ir, Ru, Au, Ta, Sb				

XeF_2, XeF_4, XeF_6 – кристалічні речовини, легкоплавкі, хімічно активні. З ростом ступеня окиснення Xe послаблюються основні і посилюються кислотні властивості сполук.

$$\mathbf{XeF_2 + SbF_5\ (PtF_5,\ NbF_5) = [XeF][SbF_6]}$$

$$\mathbf{XeF_2 + HClO_4 = [XeF][ClO_4] + HF}$$

$$\mathbf{XeF_2 + 2HClO_4 = Xe(ClO_4)_2 + 2HF}$$

XeF_6 виявляє амфотерні властивості:

$$\textbf{основні: } \mathbf{XeF_6 + HSO_3F = [XeF_5][SO_3F] + HF}$$

$$\textbf{кислотні: } \mathbf{XeF_6 + CsF = Cs[XeF_7]\ (Cs_2[XeF_8])}$$

Реагує з SiO_2:

$$2XeF_6 + SiO_2 = 2XeF_4 + SiF_4 + O_2$$

Гідролізують з утворенням XeO_3, $XeOF_4$ або диспропорціонують у вологому повітрі:

$$XeF_6 + HOH = XeOF_4 + 2HF$$
$$XeOF_4 + 2HOH = XeO_3 + 4HF$$
$$5XeF_4 + 10HOH = 2XeO_3 + 3Xe + 2O_2 + 20HF$$

XeO_3 – тверда речовина, поступово розкладається на Xe і O_2. Вибухає при незначному нагріванні. Кислотний оксид, добре розчиняється у воді:

$$XeO_3 + H_2O = H_2XeO_4 = H^+ + HXeO_4^-.$$
$$XeO_3 + Ba(OH)_2 = BaXeO_4 + H_2O$$
$$Xe(OH)_6 + 3Ba(OH)_2 = Ba_3XeO_6 + 6H_2O$$

Xe (VI) – сильні окисники, які можуть виявляти і відновні властивості:

$$Xe(OH)_6 + 6KI + 3H_2SO_4 = Xe + 3I_2 + 3K_2SO_4 + 6H_2O$$
$$XeO_3 + 4NaOH + O_3 = Na_4XeO_6 + O_2 + 2H_2O$$
$$2BaXeO_4 = Ba_2XeO_6 + Xe + O_2$$

Похідні Xe (VIII) – оксид XeO_4, XeO_3F_2 – кислотні сполуки.

Оксид XeO_4 одержують дією безводної H_2SO_4 на Ba_2XeO_6:

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = XeO_4 + 2BaSO_4 + 2H_2O$$

Оксид XeO_4 – газ, повільно розкладається на Xe, XeO_3 і O_2. У твердому стані вибухає при –40ºС. Використовується як вибухова речовина, яка при вибуху не лишає твердих залишків.

ТЕМА 28
Елементи VIIIб підгрупи. Фероїди

1. Загальна характеристика

У атомів елементів VIII-б підгрупи незаповнені передостанні електронні оболонки. Так, у Fe, Ru і Os: $(n-1)d^6ns^2$ – відбувається заповнення *d*–орбіталі другим електроном; у Ni і Pt – $(n-1)d^8ns^2$, а у Pd – $(n-1)d^{10}ns^0$.

З наведених електронних формул видно, що за кількістю електронів Fe, Ru і Os нагадують структури атомів елементів підгрупи Mn, а Ni–Pt – наближаються до підгрупи Cu. Це визначає і хімічну природу даних елементів. По–перше, хімічна активність їх повинна змінюватись у такій же послідовності, як і у побічних підгрупах VII і I груп. По–друге, Fe, Ru і Os за властивостями близькі до Mn, Tc і Re; а Ni, Pd і Pt – нагадують Cu, Ag і Au. Цю аналогію помітив ще Д. І. Менделєєв.

У горизонтальних рядах (тріадах) металів VIII-ої групи зліва направо завдяки *d*–ефекту спостерігається деяке зменшення радіусів атомів, що призводить до зменшення активності.

Хімічні властивості елементів VIII-б підгрупи закономірно змінюються при переході від металів підгрупи Mn до підгрупи Cu. У рядах Mn–Cu, Tc–Ag, Re–Au поступово знижується активність і здатність виявляти вищу валентність. Більш активними є Fe, Ru і Os, які утворюють сполуки з вищою

валентністю. Ni, Pd і Pt серед елементів своїх тріад є найпасивнішими і не утворюють сполук у високих ступенях окиснення.

Оскільки Os, Ir і Pt розташовані у 6–му періоді після лантаноїдів, то на них, крім ефекту *d*–стиснення, помітно позначився і ефект лантаноїдного стиску. Тому Os, Ir і Pt за своїми властивостями дуже нагадують відповідні метали 5–го періоду (Ru, Rh і Pd).

На відміну від інших елементів VIII-ої групи метали тріади Fe досить активні, тому їх виділяють у родину Fe. Метали двох інших тріад за своєю хімічною інертністю схожі на Pt, тому їх і називають платиноїдами.

Різна хімічна активність елементів різко позначилась і на їхній геохімічній характеристиці. Платиноїди у земній корі зустрічаються переважно разом у тих же рудах, і у самородному стані. Метали родини Fe (фероїди) перебувають у вигляді сполук з S, As, O. Загальне поширення їх значно вище, ніж у платиноїдів.

Враховуючи ці відмінності між фероїдами та платиноїдами, вивчати їх властивості доцільно окремо.

Фероїди

2. Поширення у природі, історія відкриття

У земній корі зустрічаються виключно у сполуках (за винятком метеоритного заліза, що містить і нікол).

Fe займає II місце за поширенням серед металів – 5,1 мас.%; Co, Ni – $3–8\cdot10^{-3}$ мас. %.

Мінерали: Fe_2O_3 – *гематит або червоний залізняк*, Fe_3O_4 – *магнетит або чорний залізняк*, $Fe_2O_3\cdot nH_2O$ – *бурий залізняк*, $FeCO_3$ – *сидерит*, FeO(OH) – *лимоніт*, FeS_2 – *пірит*, $Fe_{1-x}S$ – *піротин*, FeAsS – *арсенопірит,* $CuFeS_2$ – *халькопірит*, FeS·NiS – *пентландит*, CoAsS – *кобальтин*, $CoAs_2$ – *шпейсовий кобальт*, NiAsS – *арсеноніколовий блиск*, NiAs – нікелін або *купфернікель*.

У вигляді розчинного гідрогенкарбонату $Fe(HCO_3)_2$ входить до складу мінеральних вод. У вигляді розчинних солей його споживають рослини і тварини. Fe входить до складу гемоглобіну, який складається з білка глобіну та забарвленої сполуки гему.

Co відіграє важливу роль у розвитку життя на Землі. При його нестачі у ґрунті с/г тварини хворіють на сухотку. Co входить до складу вітаміну B_{12} . На противагу Fe і Co, Ni проявляє отруйну дію на високоорганізовані тварини та людину, викликаючи рак легенів та слизової.

Поки що не вдалося з'ясувати, коли, як і де вперше почали добувати залізо. Перші зразки заліза, що потрапили до рук людини, були не земного, космічного походження. Це засвідчує той факт, що стародавні мешканці Гренландії, які не мали жодної уяви про залізну руду, користувалися виробами із заліза. Алхіміки позначали елемент «Ферум» у вигляді списа й щита — характерних атрибутів бога війни Марса. Минуло сотні й тисячі років, перш ніж людина навчилася добувати залізо з руди. З того часу почалася епоха заліза, що триває й досі. За ймовірною версією слово «***залізо***» українською та споріднені терміни у слов'янських мовах (біл. жалеза, рос. железо, цер.-слов. желѣзо пол. żelazo, чеськ. železo, словен. železo) походять від санскритського «джальжа», що означало «метал», «руда». Наукова назва хімічного елемента і термін у романських мовах (італ. ferro, фр. fer, ісп. hierro, порт. ferro, рум. fier) походить від латинського слова «феррум» (лат. ferrum). Латинське ferrum, скоріш за все, запозичено із якоїсь східної мови, ймовірно,

з фінікійської. Германські мови запозичили назву заліза (готськ. eisarn, англ. iron, нім. Eisen) з кельтських мов.

Кобальт отриманий у 1735 шведським хіміком ***Г. Брандтом.*** Назва металу виникла від німецького ***Kobold*** — домовик, гном. Сполуки Кобальту були відомі і застосовувалися в глибоку давнину. Зберігся єгипетський скляний глек, що відноситься до XV ст. до н. е., забарвлений солями Кобальту, а також блакитні скловидні цеглини, що містять кобальт. У древній Ассирії, а також в Вавилоні з кобальту виготовляли лазурит — блакитну фарбу, якою обливали керамічні вироби. Ймовірно, початковим матеріалом для отримання кобальтових сполук служив тоді цафер (*Zaffer*) — сапфір, що містить бісмут і кобальт; звідки, мабуть, і виникли назви фарб — *сафлор*, *шафран* і інші.

Мінерал ***нікелін*** (NiAs, ніколіт, нікелевий червоний купфернікель) відомий з XVII століття. Вперше нікель виділений шведським хіміком ***Акселем Кроштедтом*** у 1751 році. У 1804 р. німецький хімік Ієремія ***Ріхтер*** отримав більш чистий метал. Назва походить від імені злого карлика Нікеля, який підсовував гірнякам Саксонії замість якісної мідної руди схожу на неї речовину, але з якої не можна було виготувати ні мідь, ні взагалі хоч якийсь метал. Зіпсований метал шахтарі називали «***купфернікель***», тобто нікелева мідь, що використовувалось як лайливе слово, ніби як «чортова мідь». Така руда дійсно булла «купфернікель» — мідно-нікелева, бо в природі Нікель зустрічається лише в руді і лише у поєднанні з іншими металами, наприклад, з миш'яком. Виплавка з такої руди була небезпечна для життя. На ім'я гнома-хулігана Кронштедт назвав відкритий ним елемент. «Купфернікель — руда, котра містить найбільшу кількість цього металу», — писав відкривач.

3. Добування

Fe добувають здебільшого у вигляді його сплавів з C (чавун), Cr, V, Ti, Mn тощо. Виплавляння проводять у доменних печах. Процеси, які відбуваються у верхній частині домни:

$$\mathbf{3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2\ (300–500^oC)}$$

$$\mathbf{Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2}$$

У нижній частині:

$$\mathbf{Fe_3O_4 + CO = 3Fe + 4CO_2\ (900–1000^oC)}$$

$$\mathbf{FeO + C = Fe + CO}$$

Чистий **Fe** (99,9 – 99,99%) одержують з карбонілу $Fe(CO)_5$.

Co і Ni одержують дещо складніше, ніж Fe, оскільки ці метали зустрічаються в одних і тих же рудах. При випалюванні арсеносульфідних руд утворюється суміш оксидів, які потім розчиняють в HCl → $CoCl_2$ і $NiCl_2$. Суміш розчинених солей фільтрують і обробляють Ca(OCl)Cl:

$$\mathbf{2CoCl_2 + Ca(OCl)Cl + H_2O + 2Ca(OH)_2 = 2Co(OH)_3\downarrow + 3CaCl_2}$$

Ni осаджують при вищих значеннях pH, тобто при надлишку $Ca(OH)_2$. $Ni(OH)_3$ легко переходить в оксид Ni_2O_3, який піддають пірометалургійній обробці. Чистий **Ni** одержують розкладом карбонілу.

4. Фізичні властивості та застосування

Fe і Co, Ni – сріблясто–білі метали, пластичні, електропровідні. Ni добре зберігається на повітрі, тому його використовують як антикорозійне покриття інших металів.

Хімічно чисте залізо – м’який та пластичний метал, м’якший за срібло та золото. Кобальт значно твердіший за нікол та залізо.

За звичайних умов Co – ГНУ, Ni – ГЦК, вище 250ºC – ГНУ. Fe: $\alpha \leftrightarrow \beta$ – ОЦК (769ºC, втрата магнітних властивостей), 910ºC – γ–Fe (ГЦК,

парамагнітне), 1400ºС – δ–Fe (ГЦК). $T_{пл}(Fe) = 1528$, $T_{пл}(Co) = 1490$, $T_{пл}(Ni) = 1455$ºС.

Fe – основа чорної металургії. **Co** утворює надтверді сплави – побідити (WC, MoC на Co в'язі). Сплав Co, Al, Ni і Fe – *алніко* – має феромагнітні властивості і тому з нього виготовляють постійні магніти. **Ni** утворює сплави з металами, які відрізняються високими механічними, антикорозійними, магнітними та термоелектричними властивостями. Жароміцні хромо–нікелеві сплави. Сплави Ni – конструкційні матеріали для атомних реакторів.

5. Хімічні властивості

Fe і Co, Ni – метали середньої активності. При нагріванні безпосередньо сполучаються з S, Hal, O_2, P. Найкраще з F_2 і Cl_2. Сухий хлор з Fe не реагує, тому його зберігають у стальних балонах. У присутності вологи:

$$\mathbf{2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3}$$
$$\mathbf{Co\ (Ni) + Cl_2 = Co(Ni)Cl_2}$$
$$\mathbf{Co + O_2 = CoO\ (300^oC)}$$
$$\mathbf{Ni + O_2 = NiO\ (500^oC)}$$
$$\mathbf{Fe\ (порошок) + O_2 = Fe_3O_4\ (150–600^oC)}$$

З N_2 і H_2 безпосередньо не взаємодіють, хоча для Fe відомо Fe_4N, Fe_2N. З C – Fe_3C (цементит), Co_3C. Для Ni невідомий.

При нагріванні порошків металів з CO утворюються карбоніли:

$$\mathbf{Fe + 5CO \rightarrow Fe(CO)_5 \rightarrow Fe(чистий) + 5CO}$$
$$\mathbf{2Co + 8CO \rightarrow Co_2(CO)_8}$$
$$\mathbf{Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 \rightarrow Ni(чистий) + 4CO}$$

Метали розчиняються в HCl (ECl_2), Co – в гарячій. Концентровані H_2SO_4 і HNO_3 пасивують. Не реагують з розчинами лугів, NH_3, HF, не розчиняються у H_2O.

$$\mathbf{Fe + 4HNO_3\ (розб., гар.) = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O}$$
$$\mathbf{5Fe + 12HNO_3\ (дуже\ розб.) = 5Fe(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O}$$
$$\mathbf{3E + 8HNO_3 = 3E(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O}$$

Fe реагує з концентрованими лугами та водяною парою при 800ºС:

$$\mathbf{Fe + 2NaOH\ (50\%) + 2H_2O = Na_2[Fe(OH)_4] + H_2}\ \text{(кип'ятіння в атмосфері } N_2\text{)}$$
$$\mathbf{3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 2H_2}$$

Ржавіння заліза:

$$\mathbf{2Fe + 2H_2O\ (волога) + O_2 = 2Fe(OH)_2 = FeO(OH)}$$

6. Сполуки (+2)

Найважливіші оксиди та солі.

FeO – чорний, CoO – сіро–зелений, NiO – зелений. Одержують розкладом оксалатів, гідроксидів, карбонатів чи нітратів:

$$\mathbf{FeC_2O_4 = FeO + CO_2 + CO}$$

Амфотерні сполуки з переважанням основних властивостей. З водою не реагують, розчиняються у кислотах.

Гідроксиди $E(OH)_2$ погано розчинні.

$Fe(OH)_2$ – блідо–зелений, $Co(OH)_2$ – рожевий або синій. Синій утворюється при дії лугів на солі Co (II) на холоді. При нагріванні переходить у рожеву модифікацію. **$Ni(OH)_2$ – зелений**.

Гідроксиди виявляють амфотерні властивості з переважанням основних.

При розчиненні у кислотах утворюються **блідо–зелені** аквакомплекси **$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; рожеві $[Co(H_2O)_6]^{2+}$** і **зелені $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.** Тому і кристалогідрати мають таке ж забарвлення.

З лугами:

$$Fe(OH)_2 + NaOH\ (>50\%) = Na_2[Fe(OH)_4]\downarrow \text{ (синьо–зелений)}$$

$$Co(OH)_2 + NaOH\ (>50\%) = Na_2[Co(OH)_4]\downarrow \text{ (фіолетовий)}$$

$$Ni(OH)_2 + NaOH = Na_2[Ni(OH)_4] \text{ (при спіканні)}$$

На прикладі гідроксидів $E(OH)_2$ добре видно зростання стійкості сполук у ступені окиснення +2.

Так, **$Fe(OH)_2$** в момент одержання починає переходити в $Fe(OH)_3$, тому блідо–зелений осад швидко темніє:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

$Co(OH)_2$ окиснюється у вологому повітрі при 100ºС:

$$4Co(OH)_2 + O_2 = 4CoO(OH) + 2H_2O$$

$Ni(OH)_2$ відновних властивостей не виявляє.

Fe утворює солі майже зі всіма аніонами. $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (сіль Мора) – **зелені**. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – **рожеві**. Солі Ni – **зелені**. Однак безводні сульфати мають інакше забарвлення: **$FeSO_4$ – білий, $CoSO_4$ – червоний, $NiSO_4$ – жовтий**. Кристалогідрати Co мають рожеве забарвлення, а безводні солі – синє. Тому сполуки Co^{2+} використовують у виробництві синього скла (CoO), яскраво–синьої смальти (матеріал для створення мозаїчних панно, що є шматочками суміші скла і оксидів металів, Co_2SiO_4) тощо.

Галогеніди відомі з усіма галогенами, як у безводному, так і у гідратованому стані. Якщо для **Co і Ni** їх можна одержати при безпосередній взаємодії простих речовин, то для **Fe –** лише **FeI_2** і важче **$FeBr_2$. $FeCl_2$** і **FeF_2** одержують дією HHal на Fe. Вони мають різне забарвлення: FeF_2, $FeCl_2$ – безбарвні, $FeBr_2$ – жовто–зелене, FeI_2 – червоно–коричневе.

Цікавим є перехід забарвлення $CoCl_2$. Розведений розчин має червонувате забарвлення. Ним можна робити написи на папері, які після висушування стають непомітними. Коли ж папірець потримати над полум'ям пальника, виникають сині літери. Це пояснюється тим, що при нагріванні $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ розкладається і переходить, в кінцевому результаті, в синьо–фіолетовий $CoCl_2 \cdot H_2O$. Цим здавна користувались для тайнопису. В наш час водний розчин $CoCl_2$ використовується для виготовлення індикаторного паперу, який служить для визначення вологості, бо у сухому стані є синього, а в вологому – рожевого кольору.

Сполуки Fe, Co і Ni приєднують молекули NH_3. У ряді Fe–Co–Ni здатність до утворення амоніакатів зростає, зростає і їх стійкість.

Амоніакати Co (II) стійкіші за Fe (II), але водою легко розкладаються:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O \leftrightarrow Co(OH)_2 + 4NH_3 + 2NH_4Cl$$

Тому їх утворення у розчинах досягається при надлишку NH_3 і NH_4Cl. Амоніакати Co (II) в розчинах легко окиснюються киснем повітря:

$$4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$$

Амоніакати Ni (II) мають інтенсивне синє забарвлення. Дуже стійкі. На їх утворенні базується гідрометалургійний метод виділення Ni з руд:

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6](OH)_2$$

Серед аніонних комплексів відомі $[EX_4]^{2-}$ (E – Co, Fe), $[NiX_6]^{2-}$, X – Hal^-, SCN^-, OH^-; $[E(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Аніонні комплекси Fe, Co і Ni (II) у більшості малостійкі, за винятком ціанідних, і нагадують подвійні солі. Похідні $[CoX_4]^{2-}$ забарвлені у синій і фіолетовий кольори.

При розбавлянні $[EX_4]^{2-}$ і $[NiX_6]^{2-}$ розкладаються.

Реакцією утворення синього $[Co(CNS)_4]^{2-}$користуються для виявлення Co^{2+} при аналізі:

$$2KCNS + Co(CNS)_2 = K_2[Co(CNS)_4] \text{ – синій}$$

При розбавленні водою руйнується і розчин набуває рожевого кольору за рахунок утворення аквакомплексу $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

Для Fe (II) найстійкішим є ціанідний комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ($K_{ст} = 8\cdot10^{36}$). Легко утворюється:

$$6KCN + FeSO_4 = K_4[Fe(CN)_6] + K_2SO_4$$

$Fe(CN)_2$ у воді не розчиняється, але добре розчиняється в розчинах основних ціанідів. При дії на похідні $[Fe(CN)_6]^{4-}$ сильних кислот утворюється **$H_4[Fe(CN)_6]$** – білий дрібнокристалічний порошок – з***алізосинеродиста*** кислота, добре розчинна у воді, сильна кислота.

$K_4[Fe(CN)_6]\cdot3H_2O$ – *жовта кров'яна сіль* (одержували сплавлянням кров'яних відходів боєнь худоби з поташем і залізною стружкою, звідси пішла і назва), має світло–жовте забарвлення, реактив для виявлення іонів Fe^{3+}:

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = KFe^{III}[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$

(***турнбулева синь чи берлінська блакить***)

Для Co (II) ціанідні комплекси нестійкі. Вони – відновники:

$$[Co(CN)_6]^{4-} - e = [Co(CN)_6]^{3-};\ \varphi^o = -0{,}83\ В$$

Для Ni (II) існує стійкий $[Ni(CN)_4]^{2-}$ – жовтого кольору ($K_{ст} = 10^{31}$):

$$NiSO_4 + 2KCN = Ni(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$$

$$Ni(CN)_2 + 3KCN = K_2[Ni(CN)_4]$$

7. Сполуки (+3)

Найхарактерніший для Fe. КЧ = 6 і 4. Для нього відомі численні бінарні сполуки, солі. Для Co – переважно комплексні сполуки, для Ni цей ступінь окиснення не характерний, тому відомо дуже мало сполук Ni (III).

Оксид Fe_2O_3 (при 1200–1400ºС розкладається на Fe_3O_4 і O_2) існує в 3-х модифікаціях від темно–червоного до чорного кольорів, за структурою подібні до корунду. α–Fe_2O_3 парамагнітний, γ–Fe_2O_3 – феромагнітний. Природні з домішками різновиди Fe_2O_3 використовуються в якості жовтого (*охра*), червоного (*мумія*) і коричневого (*умбра*) пігментів для мінеральних фарб; γ–Fe_2O_3 використовують як робочий шар магнітних стрічок.

Для Co відомо Co_3O_4 – коричневий ($Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$) і Co_2O_3 (?). Одержують Co_3O_4 обережним нагріванням $Co(NO_3)_2$ чи на повітрі при 500ºС. Він сильний окисник. Відомо Ni_2O_3 – сіро–чорний.

Галогеніди FeF_3 і $FeCl_3$ (утворюються Fe + Hal_2), CoF_3, для Ni – невідомо.

Існує правило, що M^{2+} краще окиснюється в лужному середовищі. Однак солі Fe (II) окиснюються, навіть, у кислому середовищі, оскільки редокс–потенціал Fe^{2+}/Fe^{3+} досить низький:

$$\mathbf{10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O}$$

Солі Co (II) окиснюються лише у лужному середовищі, солі Ni (II) – у сильно–лужному середовищі при наявності сильних окисників. При цьому утворюються погано розчинні гідроксиди: $Co(OH)_3$ – коричнево–бурий, $Ni(OH)_3$ – чорний:

$$\mathbf{4CoCl_2 + 8KOH + O_2 + H_2O = 4Co(OH)_3 + 8KCl}$$

$$\mathbf{NiCl_2 + KMnO_4 + 3KOH = Ni(OH)_3 + K_2MnO_4 + 2KCl}$$

$$\mathbf{CoCl_2 + KMnO_4 + 3KOH = Co(OH)_3 + K_2MnO_4 + 2KCl}$$

$$\mathbf{2NiCl_2 + Cl_2 + 6KOH = 2Ni(OH)_3 + 6KCl}$$

$Ni(OH)_3$ як активний окисник застосовується у виробництві лужних акумуляторів:

$$\mathbf{Fe + 2Ni(OH)_3 \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_3}$$

Оксиди і гідроксиди проявляють амфотерні властивості. При взаємодії з кислотами утворюють ***світло–фіолетові аквакомплекси*** $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Кристалогідрати $M^IFe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, $Fe(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ мають таке ж забарвлення.

Аквакомплекси $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ – ***зелені***, нестійкі, легко переходять у $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

У розчинах солі Fe (III) помітно гідролізують, при цьому забарвлення стає жовто–коричневим:

$$\mathbf{[Fe(H_2O)_6]^{3+} + HOH \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \leftrightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_3O^+}$$

У результаті наступної полімеризації гідроксокомплексів, особливо при нагріванні, утворюється $Fe_2O_3\cdot H_2O$.

Fe і, особливо, Co утворюють катіонні комплекси з NH_3: $[E(NH_3)_6]^{3+}$. $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ ще менш стійкий, ніж $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, тоді як $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ – ***жовтого кольору*** – дуже стійкий. Для Co (III) відомі різноманітні змішані комплекси, в яких NH_3–групи заміщені іншими лігандами, наприклад, $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5Hal]^{2+}$ тощо. При цьому спостерігається і зміна забарвлення: $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ – червоний, $[Co(NH_3)_4Cl_2)]^+$ – зелений (транс-ізомер) або синій (цис–ізомер).

Аніонні комплекси Fe (III) стійкіші і легше утворюються, ніж для Fe (II). $Fe(OH)_3$ помітно розчиняється в концентрованих лугах, утворюючи $M_3^I[Fe(OH)_6]$. При сплавлянні Fe_2O_3 чи $Fe(OH)_3$ з лугами чи карбонатами утворюються метаферати (III):

$$\mathbf{Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2}$$

Fe_3O_4 – магнетит – можна розглядати як оксометаферат (III) феруму (II) $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$.

Кислотні властивості виявляють і інші сполуки Fe (III), утворюючи $M_3^I[FeF_6]$, $M^I[FeCl_4]$, $M_3^I[Fe(CNS)_6]$.

Серед аніонних комплексів Fe (III) і Co (III) особливо стійкі ціанідні. **$K_3[Fe(CN)_6]$** – ***червона кров'яна сіль*** – реактив для виявлення іонів Fe^{2+}:

$$\mathbf{Fe^{2+} + K_3[Fe(CN)_6] = KFe^{II}[Fe(CN)_6]} \text{ – } \textbf{\textit{турнбулева синь}}\textbf{.}$$

$[Co(CN)_6]^{3-}$ – блідо–жовтий, відома сильна кислота $H_3[Co(CN)_6]$.

Для Co (III) стійкі $[Co(NO_2)_6]^{3-}$. З елементами підгрупи Калію утворює важкорозчинні солі, наприклад, $K_3[Co(NO_2)_6]$ – жовтий осад.

Сполуки Fe (III) виявляють окисні властивості. За рахунок цього нестійкі його йодид, ціанід та сульфід – при утворенні розкладаються за механізмом диспропорціонування:

$$2FeCl_3 + 6KI = 2FeI_2 + I_2 + 6KCl$$
$$2FeCl_3 + 3K_2S = 2FeS + S + 6KCl$$
$$2FeCl_3 + 6KCN = 2Fe(CN)_2 + (CN)_2 + 6KCl$$

8. Сполуки (IV) і (VI)

Якщо MF_2 змішати з KF і на цю суміш подіяти F_2 при нагріванні, то утвориться K_2MF_6. Сіль Co – синього, Ni – червоного кольору.

Сплавляючи Fe_2O_3 з BaO на повітрі одержують $BaFeO_3$. Відомо також M_2FeO_3 і $M_2^{II}FeO_4$. Це чорні чи темно–сірі порошки.

Оксоферати (IV) – сильні окисники, наприклад, окиснюють концентровану HCl:

$$2Na_2FeO_3 + 12HCl = 2FeCl_3 + 4NaCl + Cl_2 + 6H_2O$$

Існують сполуки Fe (VI). Утворюються при окисненні сполук Fe (III) нітратами у сильнолужному середовищі при нагріванні:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + 10KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 3K_2SO_4 + 5H_2O$$

Це кристалічні речовини, червоного кольору. За структурою ізоморфні сульфатам і хроматам. ***Сильні окисники, сильніші за перманганати*** (φ^o = 1,9 В). Окиснюють Cr (III) → Cr (VI), $NH_3 \rightarrow N_2$:

$$2K_2FeO_4 + 2CrCl_3 + 2HCl = 2FeCl_3 + K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$$
$$2K_2FeO_4 + 2NH_3 + 2H_2O + 2KOH = 2K_3[Fe(OH)_6] + N_2.$$

ТЕМА 29
Платиноїди

1. Поширеність у природі, історія відкриття

Шість металів VIII–б підгрупи: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Усі належать до рідкісних і розсіяних елементів: Pd, Os – 1 чи $5\cdot10^{-6}$ мас. %; Rh та Ir – $1\cdot10^{-7}$ мас.%; Ru і Pt – $5\cdot10^{-7}$ мас.%.

У земній корі зустрічаються переважно у вільному стані або у вигляді незначних домішок у поліметалічних рудах: нікелево–мідних сульфідних мінералах разом з Ag і Au. Зустрічається природний сплав – *іридосмін* (Os з Ir) – в алювіальних покладах, які формуються постійними водними потоками в річних долинах. Іноді зустрічаються такі мінерали: *PtS – куперит, RuS_2 – лаурит, $PtAs_2$ – сперилiт, Pd_3Sb – стибієпаладинiт.*

Основними виробниками на світовому ринку є ПАР, Канада, Австралія, США і Росія (Норильськ). В Україні платинові метали зустрічаються в поліметалічних рудах Карпат, Кіровоградській, Дніпропетровській областях, але промислові розробки цих родовищ лише починаються.

Найдавнішим відомим металом з платиноїдів була ***платина***. Найдавнішим виробом з платини є оздоблення шкатулки з міста Фіви (Єгипет), що була виготовлена близько 700 року до нашої ери. Індіанці Еквадору активно використовували платину і сплави платини з золотом для виготовлення ювелірних прикрас. Проте у Європі платина не була відома. Перший достовірний опис платини був зроблений Антоніо де Ульоа у 1736 році, під час

експедиції до Південної Америки, на території сучасної Колумбії. Назва походить від ісп. ***platino*** (зменшувальне від *plata* — срібло). Конкістадори називали новий метал *platina del Pinto*, що можна перекласти як «срібельце з Пінто», через те, що його знаходили у цьому містечку. Зовні платина була схожа на срібло, але відрізнялася тугоплавкістю, тому обробляти її було набагато важче. Внаслідок цього вона коштувала вдвічі дешевше, тому й отримала таку зневажливу назву (*невеличке срібло*, *срібельце*). Іншими назвами були «*oro blanco*» (біле золото), «*juan blanco*» і «восьмий метал» (остання назва з'явилася вже в Європі, і була пов'язана з тим, що до того часу були відомі тільки сім металів).У Європу платина вперше потрапила у 1741 році завдяки ямайському металургу Вуду, що привіз його до Англії. Наприкінці XVIII сторіччя з'явилися перші технічні та ювелірні вироби з платини. З'ясувалися унікальні хімічні властивості платини, зокрема хімічна стійкість. 1803 року англійський вчений ***Вільям Волластон*** у складі південноамериканської платини виявив інші платиноїди: ***паладій і родій***. 1804 року також англійський хімік Смітсон Теннант виявив у складі залишку після розчинення неочищеної платини нові елементи — ***іридій та осмій***.

Назва «***Родій***» походить від грецького грец. ροδον — рожевий, оскільки багато його сполук мають рожевий колір. Назва «***Іридій***» походить від грец. ίριοειδής — ***веселковий***. Названий так за різноманітність кольорів його сполук. Назва «***Осмій***» походить від запаху ***редьки*** (грец. ὀσμή osmē), який чути при наявності незначної кількості його леткого тетроксиду. Назва «***Паладій***» на честь відкритого у березні 1802 року астероїду ***Паллада***, що названий на честь Паллади, одного з епітетів богині Афіни.

Рутеній був відкритий російським ученим, німцем за походженням ***Карлом-Ернстом Клаусом***. Назва «***Рутеній***» походить від ***Ruthenia***, що означає Росія.

2. Фізичні властивості, застосування

Усі метали тугоплавкі, наприклад, $T_{пл}(Pd) = 1554^oC$, $T_{пл}(Os) = 3030^oC$ (у підгрупі Fe – найвищі температури плавлення, у підгрупі Ni – найнижчі). Сріблясто–білі метали, важкі. Істотно відрізняються за густиною: Ru, Rh, Pd – 12,45 – 12 г/см^3; Os, Ir, Pt – 22,6 – 21,45 г/см^3. Rh, Pd, Pt – ковкі, пластичні, м’які. Ru, Os, Ir – тверді, крихкі. Ru, Os – ГНУ, решта – ГЦК.

Завдяки високій твердості та корозійній стійкості **Os** і його сплави з **Ru** і **Ir**, а також сам Ru, застосовують для виготовлення відповідальних деталей точних вимірювальних приладів, наконечників пер авторучок, штифтів приладів.

Ru, Os (і Fe) є каталізатоамии синтезу NH_3, вуглеводнів, процесів гідрогенізації.

Завдяки блиску та високій стійкості до впливу різних реагентів **Rh** використовується для нанесення тонких покриттів на срібні і золоті ювелірні вироби; як покриття в дзеркалах, відбивачах прожекторів тощо.

Сплави **Pt/Rh** використовуються як каталізатори окиснення NH_3 при синтезі HNO_3; як термопари в електроприладах.

Pd (як порівняно дешевий метал) використовується замість Pt в електронних контактах. Входить до складу сплавів зубних протезів. Використовується для покриття годинникових корпусів, виготовлення медичної апаратури, хімічного посуду, входить до складу білого золота (1% Pd забирає жовтий блиск золота).

З **Ir** виготовляють еталон маси (1 кг) і довжини (1 м).

З **Pt** – нерозчинні аноди. Чорні дрібні порошки металів – ***черні*** – використовуються як каталізатори.

3. Добування і розділення

Оскільки відносні кількості ПМ і супутніх елементів у рудах змінюються в широких межах, для одержання і очистки ПМ застосовують різні методи.

Зокрема, в ПАР, де вони містяться в мідно–нікелевих рудах, їх спочатку збагачують флотаційними методами. При цьому вміст ПМ може досягати 0,2%. Сульфідний штейн випалюють до оксидів. З продукту випалювання штейну відділяють Cu кислотним вимиванням, Ni – електролітичним методом, а благородні метали збираються в анодному шламі.

Відділення (афінаж) проводять складною хімічною переробкою, яку можна звести до наступних операцій:

1.) Анодний шлам нагрівають з концентрованою H_2SO_4 для розчинення Ag і частини Pd.

2.) Діють царською горілкою при нагріванні і доступі O_2. При цьому **Pt, Pd, Rh і Au, частково Ir та Ru,** переходять у розчин у вигляді: $H_2[PtCl_6]$, $H_2[PdCl_4]$, $H_3[RhCl_6]$, $H_2[IrCl_6]$, $H_2[RuCl_6]$, $H[AuCl_4]$.

3.) З розчину дією NH_4Cl осаджують спочатку $(NH_4)_2[PtCl_6]$, потім $(NH_4)_2[IrCl_6]$ і $(NH_4)_2[RuCl_6]$.

4.) Дією NH_3 осаджують $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ і $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$.

5.) Прокалюванням відповідних сполук, часто в присутності H_2, одержують вільні метали:

$$\mathbf{3(NH_4)_2[PtCl_6] = 3Pt + 2NH_3 + 2N_2 + 18HCl}$$

6.) Нерозчинний у царській горілці залишок (**Os з домішками Ru, Ir, Rh**) сплавляють з BaO_2 або $KOH + KNO_3$:

$$\mathbf{Os + 4BaO_2 = OsO_4 + 4BaO}$$

$$\mathbf{Ru + 2KOH + 3KNO_3 = K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O}$$

4. Хімічні властивості

***Ступені окиснення*: +2 (*Pd, Pt*), +3 (*Rh, Ir*), +4 (*усі, крім Rh*), +6 (*Ru, Os, Ir*), +7 (*Ru*), +8 (*Ru, Os*).**

У компактному вигляді усі метали хімічно інертні (найбільшу активність виявляють Pd і Pt). Не реагують з неметалами аж до температур червоного розжарення. У порошкоподібному стані дещо активніші.

З O_2 найлегше взаємодіє Os, утворюючи оксид OsO_4. Ru: при 450ºC – RuO_2, при вищій – RuO_4. Інші елементи при нагріванні у струмені O_2 в порошкоподібному стані.

	Ru	**Rh**	**Pd**	**Os**	**Ir**	**Pt**
Оксиди	**RuO_2 RuO_4**	**Rh_2O_3**	**PdO**	**OsO_4**	**IrO_2**	**PtO_2**
$T_{утв}$ ºC	**450 >450**	**600–800**	**730**		**600**	**>500**

Легше взаємодіють з галогенами. При нагріванні з F_2 утворюються сполуки у вищих ступенях окиснення: OsF_7, PdF_3, PtF_4.

EF_6: Ru, Os, Rh, Ir, Pt – в атмосфері F_2 з різким охолодженням;

EF_5: Ru, Rh, Ir.

Гірше утворюють хлориди та інші галогеніди: ECl_2 (Pt, Pd), ECl_3 (Ru, Os, Ir, Rh), ECl_4 (Pt, Os).

При нагріванні з S утворюють сульфіди: ES (Pd, Pt), ES_2 (Pd, Ru, Os, Ir, Pt), E_2S_3 (Ir, Rh, Ru).

Утворюють сполуки з P (PtP_2, RuP, RhP_3), As, Sb, Bi, Si, C, B, тому ні прості речовини, ні їхні сполуки, які легко виділяють ці речовини, не можна нагрівати в платиновому посуді.

З N_2 не реагують ні компактні метали, ні порошки.

ПМ добре поглинають деякі гази, особливо H_2 і O_2, не утворюючи при цьому стійких сполук. Найкраще поглинає H_2 Pd: при кімнатній температурі в 1 об'ємі Pd розчиняється до 800 об'ємів H_2. На цій підставі Pd використовується у вакуумній техніці як гетер (газопоглинач). Pt найкраще вбирає O_2: до 100 об'ємів. Тому саме завдяки цьому Pt і Pd використовують як каталізатори в реакціях з участю відповідних газів.

Усі ПМ мають високі позитивні значення електродних потенціалів (Pt – найвищий), тому з водою, кислотами–неокисниками, розчинами лугів, амоніаку не взаємодіють.

До кислот–окисників найчутливішим є Pd. Розчиняється в концентрованих HNO_3 і H_2SO_4. Подрібнений Os розчиняється в димлячій HNO_3:

$$\mathbf{Pd + 2H_2SO_4 = PdSO_4\downarrow + SO_2 + H_2O}$$
$$\mathbf{Pd + 4HNO_3 = Pd(NO_3)_2\downarrow + 2NO_2 + 2H_2O}$$
$$\mathbf{Os + 8HNO_3 = OsO_4 + 8NO_2 + 4H_2O\ ([Os(H_2O)_2O_4])}$$

Родієва чернь взаємодіє з гарячою концентрованою H_2SO_4, утворюючи $Rh_2(SO_4)_3$.

У царській горілці розчиняються лише Pd, Pt і Rh, утворюючи при цьому $H_2[PtCl_6]$, $H_2[PdCl_4]$, $H_3[RhCl_6]$.

Усі метали можна перевести у розчинні у воді сполуки дією або концентрованої HCl в присутності O_2 чи Cl_2:

$$\mathbf{Ir + 6HCl + O_2 = H_2[IrCl_6] + 2H_2O}$$
$$\mathbf{Pd + 2HCl + Cl_2 = H_2[PdCl_4]}$$

Або сплавлянням із сильними окисниками: $KClO_3 + K_2CO_3$, $NaCl + Cl_2$, $KOH + KNO_3$, $KOH + K_2S_2O_8$ тощо:

$$\mathbf{Ru + K_2CO_3 + KClO_3 = K_2RuO_4 + KCl + CO_2}$$
$$\mathbf{Ir + Na_2CO_3 + 2NaNO_3 = Na_2IrO_3 + 2NaNO_2 + CO_2}$$
$$\mathbf{5Ru + 8KBrO_3 + 4H_2SO_4 = 5RuO_4 + 4Br_2 + 4K_2SO_4 + 4H_2O}$$
$$\mathbf{Ru + 3K_2S_2O_8 + 8KOH = K_2RuO_4 + 6K_2SO_4 + 4H_2O}$$

5. Огляд сполук платиноїдів

Рутеній та Осмій

Ступінь окиснення +4

Оксиди (+4) у H_2O не розчиняються, але взаємодіють з HCl:

$$\mathbf{EO_2 + 6HCl = H_2[ECl_6] + 2H_2O}$$

При нагріванні розкладаються.

Ступінь окиснення +6

Виявляється в тетраедричних аніонах RuO_4^{2-} і октаедричних $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$. Вони досить нестійкі і легко руйнуються:

$$\mathbf{2Na_2RuO_4 + 4HCl = 2RuO_2 + 4NaCl + O_2 + 2H_2O}$$
$$\mathbf{2K_2[OsO_2(OH)_4] + O_2 = 2OsO_4 + 4KOH + 2H_2O}$$

Ступінь окиснення +8

Оксиди EO_4 утворюються: OsO_4 – дією O_2 чи HNO_3 на Os, RuO_4:

$$\mathbf{Na_2RuO_4 + Cl_2 = RuO_4 + 2NaCl}$$

OsO_4 розчиняється у воді, але сполук не утворює. Кислотний оксид, взаємодіє з основними сполуками:

$$\mathbf{OsO_4 + 2KOH = K_2[OsO_4(OH)_2].}$$

RuO_4 – сильний окисник, окиснює концентровану HCl, KOH:

$$\mathbf{RuO_4 + KOH = K_2RuO_4 + O_2 + H_2O}$$

Оксиди EO_4 – отруйні. OsO_4 за запахом нагадує хлор, RuO_4 – озон.

При дії на OsO_4 концентрованого розчину амоніаку і KOH:

$$\mathbf{OsO_4 + NH_3 + KOH = K[OsO_3N] + 2H_2O}$$

Родій та Іридій

Ступінь окиснення +3

$$\mathbf{E_2O_3 + 12HCl\ (к.) = 2H_3[ECl_6] + 3H_2O}$$

Оксиди розкладаються при нагріванні (400ºC) H_2. Ir_2O_3 утворюється при нагріванні:

$$\mathbf{4K_2[IrCl_6] + 8Na_2CO_3 = 2Ir_2O_3 + 8KCl + 16NaCl + O_2 + 8CO_2}$$

Ступінь окиснення +4

Чорний оксид IrO_2, гідроксид $Ir(OH)_4$ або $IrO_2 \cdot nH_2O$, галогеніди $IrHal_4$.

Найхарактерніші для Ir (+4) комплексні хлориди $M_2[IrCl_6]$ темно–червоного кольору.

Одержують або хлоруванням суміші порошкоподібного Ir з NaCl або взаємодією IrO_2 з MCl в HCl:

$$\mathbf{IrO_2 + 4HCl + 2NaCl = Na_2[IrCl_6] + 2H_2O}$$

Утворення малорозчинного $(NH_4)_2[IrCl_6]$ використовується для відділення Ir від інших металів. Прокалюванням $(NH_4)_2[IrCl_6]$ в атмосфері H_2 одержують чистий Ir.

Для Rh (IV) відомо важкорозчинний зелений $Cs_2[RhCl_6]$ – сильний окисник.

Ступінь окиснення +6

Ir і Rh утворюють EF_6 – досить нестійкі, сильні окисники, розкладають H_2O:

$$\mathbf{2IrF_6 + 10H_2O = 2Ir(OH)_4 + 12HF + O_2}$$

$$\mathbf{2RhF_6 + 3Cl_2 = 2RhF_3 + 6ClF}$$

Паладій та Платина

Ступінь окиснення +2

PdO, PtO, PdS, PtS, $PdCl_2$. У кислотах не розчиняються.

Для Pd відомий $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ і кристалогідрати червоно–бурого кольору $Pd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $PdCl_2 \cdot 4H_2O$, $PdSO_4 \cdot 4H_2O$.

З катіонних комплексів дуже стійкі $[E(NH_3)_4]^{2+}$:

$$\mathbf{PdCl_2 + 4NH_3 = [Pd(NH_3)_4]Cl_2}$$

Серед аніонних комплексів стійкі $[E(CN)_4]^{2-}$ ($K_{ст}(Pt) = 1 \cdot 10^{41}$) і $[ECl_4]^{2-}$. Відома $H_2[Pt(CN)_4]$ – сильна двоосновна кислота – ***платиносинеродиста***.

$[ECl_4]^{2-}$ – червоного кольору – утворюються при взаємодії сполук Pd і Pt з HCl і MCl:

$$\mathbf{PdCl_2 + 2NaCl = Na_2[PdCl_4]}$$

Відомі бікомплексні сполуки Pd і Pt, які утворюються при змішуванні розчинів:

$$\mathbf{[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2[PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2KCl}$$

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ – зелений, $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ – червоний.

Для Pd і Pt відомі різноманітні нейтральні комплекси $[E(NH_3)_2X_2]$, X – Cl^-, Br^-, NO_2^-. Для них характерна геометрична ізомерія.

Цис–ізомер утворюється при заміні 2 іонів Cl^- молекулами NH_3:

$$\mathbf{K_2[PtCl_4] + 2NH_3 = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2KCl}$$

цис–ізомер оранжево–жовтого кольору

Транс–ізомер утворюється при заміні 2-х молекул NH_3 іонами Cl^-:

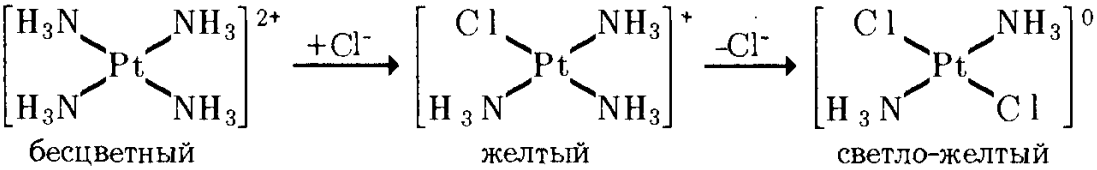
$$\mathbf{[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2\ NH_4Cl}$$

транс–ізомер світло–жовтого кольору

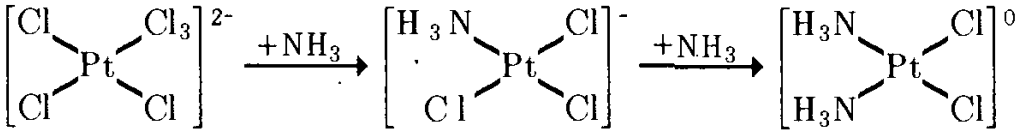
Для розуміння напряму протікання реакцій заміщення лігандів важливе значення має ***принцип трансвпливу Черняєва*** (1926 р.). Згідно з цим принципом деякі ліганди полегшують заміщення лігандів, які знаходяться до них в транс–положенні. Експериментально встановлено, що для сполук Pt (II) трансвплив лігандів зростає в ряді:

$$\mathbf{H_2O < NH_3 < OH^- < Cl^- < Br^- < SCN^- < NO_2^- < CN^-.}$$

Різним трансвпливом NH_3 і Cl^- пояснюється утворення цис– та транс–ізомерів. Оскільки трансвплив Cl–іону виражений сильніше, ніж у NH_3, то на другій стадії утворюється транс–ізомер:



бесцветный желтый светло-желтый



красный оранжевый оранжево-желтый

Ступінь окиснення +4

Характерний для Pt. Сполук Pd мало і вони – окисники.

PtO_2 (коричневий), $Pt(OH)_4$ ($PtO_2 \cdot nH_2O$), $PtHal_4$, PtS_2. КЧ = 6.

У сполук переважають кислотні властивості:

$$\mathbf{Pt(OH)_4 + 2NaOH = Na_2[Pt(OH)_6]}$$

$$\mathbf{Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O}$$

$$\mathbf{PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6]}$$

$$\mathbf{PtCl_4 + 2NaCl = Na_2[PtCl_6]}$$

Іон $[PtCl_6]^{2-}$ надзвичайно стійкий. Так, при дії $AgNO_3$ на розчини $[PtCl_6]^{2-}$ утворюється осад $Ag_2[PtCl_6]$, а не AgCl. На відміну від $Na_2[PtCl_6]$ солі K^+, Cs^+,

Rb^+, NH_4^+ погано розчинні у воді і виділяються у вигляді жовтих осадів, що використовується для визначення цих іонів.

$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ – червоно–коричневі кристали, легко розчинні у воді.

Відомо різні $[PtX_6]^{2-}$, де X – Hal^-, CN^-, SCN^-, OH^- , і змішані комплекси, які утворюються при гідролізі $PtCl_4$ або дією лугів на $[PtCl_6]^{2-}$.

Ступінь окиснення +6

EF_6. PtF_6 – темно–червона летка сполука, дуже сильний окисник, найсильніший фторуючий агент. Легко фторує BrF_3 до BrF_5, реагує з U, утворюючи UF_6, розкладає H_2O з виділенням O_2, реагує зі склом.

PtF_6 окиснює молекулярний кисень до $O_2[PtF_6]$. Реагує з Xe:

$$\mathbf{Xe + PtF_6 = Xe[PtF_6]}$$

$Xe[PtF_6]$ – кристалічна речовина оранжевого кольору, стійка при 20ºС, у вакуумі сублімує без розкладу. Синтез $Xe[PtF_6]$ став початком досліджень, що призвели до синтезу сполук інертних газів.

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 І, том ІІ / 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 ІІ

Конспект лекцій

Друкується в авторській редакції