

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ  
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО**

**Навчально-науковий інститут природничих наук**



# **НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

**Навчальний посібник з неорганічної хімії для студентів I курсу  
спеціальності: Хімія, Біологія  
денної форми навчання**

Черкаси 2015

Навчальний посібник для студентів I курсу за напрямком підготовки 6.040101– хімія та 6.040102 – біологія денної форми навчання підготували: доц. Бойко В.І., доц. О.А. Лут.

Навчальний посібник затверджено на засіданні кафедри хімії (протокол № 8 від 30.04.2015 р.)

Рецензенти:

Ю.А. Шафорост, к.х.н., доцент кафедри хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького;

Л.Б. Ящук, к.х.н., доцент кафедри екології Черкаського державного технологічного університету.

На сучасному рівні, з використанням сучасної української хімічної термінології викладено основні теоретичні і практичні аспекти хімії елементів. Матеріал з неорганічної хімії викладено на базі сучасної інтерпретації Періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва, вчення про хімічну і кристалічну будову речовин, а також з врахування елементів хімічної термодинаміки.

## ЗМІСТ

1. Водень.....	3
2. Кисень.....	7
3. <i>s</i> -елементи I групи. Лужні метали.....	9
4. <i>s</i> -елементи II групи.....	11
4.1. Берилій, магній.....	12
4.2. Кальцій, стронцій, барій, радій.....	14
5. <i>p</i> -елементи III групи.....	15
5.1. Бор.....	16
5.2. Алюміній.....	17
6. <i>p</i> -елементи VI групи.....	20
6.1. Карбон.....	20
6.2. Кремній.....	27
7. <i>p</i> -елементи V групи.....	30
7.1. Нітроген.....	31
7.2. Фосфор.....	38
7.3. Арсен, стибій, бісмут.....	43
8. <i>p</i> -елементи VI групи.....	47
8.1. Сірка.....	48
8.2. Селен, телур, полоній.....	54
9. <i>p</i> -елементи VII групи.....	58
9.1. Фтор.....	59
9.2. Хлор.....	62
9.3. Бром, йод, астат.....	68
10. <i>p</i> -елементи VIII групи.....	73
11. <i>d</i> -елементи I групи.....	76
12. <i>d</i> -елементи II групи.....	80
13. <i>d</i> -елементи VI групи.....	84
14. <i>d</i> -елементи VII групи.....	90
15. <i>d</i> -елементи VIII групи.....	94

## Водень.

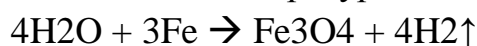
Водень є дуже поширеним у природі елементом . У земній корі включаючи атмосферу, гідросферу й літосферу його вміст становить 0,15% або 3,0% за числом атомів (мольних часток у відсотках). Водночас він надзвичайно поширений у Всесвіті. Спектральним аналізом доведено, що у фотосфері Сонця міститься близько 84% водню.

### Проста речовина

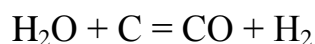
#### Добування

Переважна більшість способів добування водню ґрунтується на принципі його відновлення з хімічних сполук.

**Залізо - паровий спосіб** був розроблений у 1783 р. французьким хіміком А. Лавуазьє й історично є першим способом добування водню. Він полягає у відновленні водню з водяної пари залізом за високої температури:



**Відновлення води вуглецем.** За температури понад 1000 градусів водяна пара взаємодіє з розжареним коксом з утворенням водяного газу , який є сумішшю водню з карбон (II) оксидом:



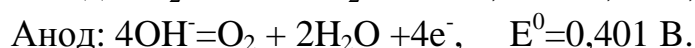
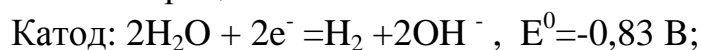
Водень відокремлюють від домішок ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) охолодженням однофазної газової суміші скрапленням повітрям за температури  $-200^\circ\text{C}$ . При цьому водень залишається у газоподібному стані , а інші складової газової суміші переходять у рідкий стан .

**Скраплення коксового газу.** Коксовий газ утворюється під час високотемпературного процесу коксування кам'яного вугілля, яке разом із вуглецем містить значну кількість різноманітних вуглеводнів. За температури коксування відбувається розклад (піроліз) вуглеводнів і утворюється величезна кількість вільного водню. Коксовий газ містить (за об'ємом ) : 55% водню, 25% метану , 2% етану , 4-6% карбон (II) оксиду, 2% вуглекисного газу і 10-12% азоту.

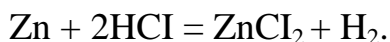
**Взаємодія метану з водяною парою.** Для синтезу амоніаку і гідрування вугілля водень добувають також за реакцією високотемпературної ( $1100^\circ\text{C}$ ) взаємодії метану з водяною парою за сталого тиску:



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

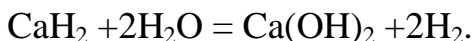


**Взаємодія деяких металів з розчинами кислот.** Ці реакції найпростіші для лабораторного добування водню. Прикладом є взаємодія цинку з розчином хлоридної кислоти:

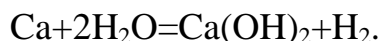
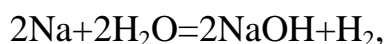


Водень за цим способом добувають в апараті Кіппа.

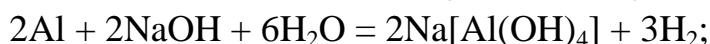
**Взаємодія гідриду кальцію з водою** належить до окисно-відновних реакцій диспропорціонування, оскільки відновником водню виступає негативно заряджений гідрид – іон  $\text{H}^-$ :



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



**Взаємодію алюмінію або сицілію з їдкими лугами** описують такі реакції:



**Фізичні властивості.** Газоподібний водень складається з двохатомних молекул  $\text{H}_2$ . Він безбарвний і не має запаху. Утворення молекул водню з атомів супроводжуються виділенням великої кількості теплоти:



що є свідченням великої енергії зв'язку  $\text{H}-\text{H}$  і значної стійкості цієї молекули.

Температура кристалізації рідкого водню становить  $-257,3^\circ\text{C}$  (15,9 К), водень має надзвичайно низьку температуру кипіння, яка становить  $-252,8^\circ\text{C}$  (20,4 К).

Молекулярний водень дуже погано розчиняється у воді та інших розчинниках. За температури  $18^\circ\text{C}$  його розчинність становить 1,85 об'єму в 100 об'ємах води.

Водень — найлегший з відомих газів: маса  $1\text{ м}^3$  водню становить 0,09 кг (для порівняння:  $1\text{ м}^3$  гелію вдвічі важчий).

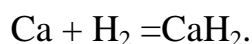
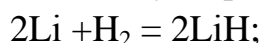
Природний водень складається з трьох нуклідів: протію  ${}^1_1\text{H}$ , дейтерію  ${}^2_1\text{D}$  і тритію  ${}^3_1\text{T}$ . Вміст дейтерію становить близько 0,02% (об.) порівняно з протієм і мало впливає на фізичні властивості водню. Тритій є радіоактивним нуклідом з періодом піврозпаду 12,5 року і в природному водні відсутній.

**Хімічні властивості.** Атом водню в основному стані має електронну конфігурацію  $1s^1$ , яка є найпростішою. Наявність тільки одного валентного електрона на одній валентній орбіталі відповідає його здатності в усіх сполуках бути одновалентним. Сполуки, число яких у водню найбільше порівняно з іншими елементами, можуть утворюватися з виникненням ковалентного зв'язку, коли спільна електронна пара з атомом якогось неметалу певною мірою зміщується у бік більш електронегативного елемента. Можуть також утворюватися іонні сполуки з найактивнішими металами – лужними, лужноземельними, а також лантаноїдами з якими водень, приєднуючи електрон, перетворюється на однозарядний негативний іон.

Високий потенціал іонізації (13,6 eV) і низька спорідненість до електрона (0,715 eV) свідчать про порівняно невелику хімічну активність цього елемента. У хімічних реакціях водень поводить себе як неметал. Його електронегативність становить 2,1. У сполуках з найтипівішими неметалами його атом поляризований позитивно й, отже йому відповідає ступінь окиснення +1. У сполуках з металами та слабо електронегативними неметалами атом водню поляризований негативно і має ступінь окиснення -1.

## Сполуки

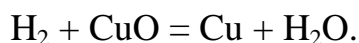
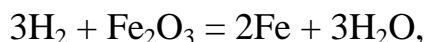
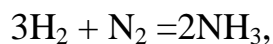
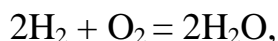
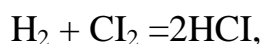
**Бінарні сполуки.** У реакціях з найактивнішими металами молекулярний водень поводить себе як окисник, відновлюючись, приєднує електрон і перетворюється на негативно заряджений гідрид-іон  $H^-$ , який разом із катіонами металу утворює кристалічну іонну солеподібну сполуку. Слід зазначити, що окиснювальна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



Найхарактернішими для водню є відновні властивості. Вони виявляються переважно відносно неметалів і деяких оксидів.

Молекулярний водень за звичайних умов малоактивний. Лише зі фтором за будь-яких умов він взаємодіє з вибухом.

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



Відновні властивості атомарного водню або водню в момент виділення виражені значно сильніше. Вже за звичайної температури він відновлює деякі оксиди ( $CuO$ ,  $PbO$ ,  $HgO$ ,  $Ag_2O$ ,  $Bi_2O_3$ ), сульфідів та галогенідів. Такий водень утворюється під час пропускання газоподібного молекулярного водню крізь електричну дугу, виділяється з розчинів на поверхні металів у разі взаємодії їх з кислотами або при взаємодії амальгами натрію з водою, а також на катоді під час електролізу водних розчинів електролітів. Атомарний водень може існувати дуже короткий час (0,3-0,5 с.), але й цього часу достатньо, щоб взаємодія з реагентом відбулася.

**Вода.** Найпоширенішою в природі й найважливішою для людини сполукою водню є вода. Нашу планету без перебільшення можна назвати планетою води. Вода вкриває

3/4 поверхні земної кулі. Загальна кількість води на землі становить близько 1500 млн км<sup>3</sup> ( $1,45 \cdot 10^{18}$  м<sup>3</sup>), або 1/4500 маси земної кулі. З води зародилося життя на Землі, вода його розвиває і підтримує.

Водні ресурси земної кулі складаються з води морів та океанів (1350 млн км<sup>3</sup>) мінералізацією близько 35 г/л; води полярних льодовиків (30-50 млн км<sup>3</sup>) прісної, але недоступної для використання, води річок та озер (0,4 млн км<sup>3</sup>) прісної і доступної (4 млн км<sup>3</sup>); підземної води, яка залягає до глибини 800м (4 млн км<sup>3</sup>) та до 1600м (4млн км<sup>3</sup>) прісної або мінералізованої.

Вода є важливою технологічною речовиною. Жодне виробництво не обходиться без використання величезних мас води. Наприклад, для добування 1 т заліза використовують 300 т води. Загальні витрати чистої води в Україні становлять близько 0,01 км<sup>3</sup> щодоби. Це стільки, скільки її є приблизно в двох кілометрах течії Дніпра. Найкращою для споживання людиною є вода глибоких артезіанських свердловин. Вона чиста, достатньо мінералізована і містить переважно потрібні людині розчинені солі.

Прийнятною є очищена вода річок. Очищення річкової води — це складний технологічний процес, який включає фільтрування та обробку спеціальними речовинами (хлором, озоном) для знешкодження шкідливих бактерій, що містяться в ній. Іноді воду додатково опромінюють ультрафіолетовим світлом. Для вилучення розчинених солей воду переганяють або дистилують.

**Фізичні властивості води.** Чиста вода — прозора, рухома, безбарвна за звичайних умов рідина, яка не має ні запаху, ні смаку. Вона складається з кутових молекул Н<sub>2</sub>О, кут між двома зв'язками Н-О, становить 104,5°. Молекули води полярні (диполі). Дипольний момент  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}=0,64 \cdot 10^{-29}$  Кл·м (1.48Д). У конденсованому стані (рідкому або твердому) вода значною мірою асоційована, кожна її молекула утворює із сусідніми по два міжмолекулярні водневі зв'язки.

За температури 4 °С (точніше, 3,98°С) вода має найбільшу густину, яка умовно прийнята за одиницю густини 1г/см<sup>3</sup>.

Електропровідність води залежить від ступеня її очищення. Теоретичне значення цього параметра за температури 20-25°С становить  $3,8 \cdot 10^{-6}$  См/м.

Вода має величезну теплоємність. Теплоємність речовини визначають за зміною температури речовини в разі поглинання нею певної кількості теплоти. Якщо до кількох різних речовин підвести однакову кількість теплоти, то більше нагріється та з них, яка має меншу теплоємність. Теплоємність речовини у розрахунку на одиницю її маси називають питомою теплоємністю.

Вода характеризується надзвичайно високою теплотою випаровування (кількість теплоти, необхідна для повного випаровування 1г речовини). За температури 100°С теплота випаровування води становить 2,225 кДж/г, за 25°С-2,44 кДж/г. Отже, щоб випарувати 1л води, потрібно затратити понад 2000 кДж енергії. Величезне значення теплоти випаровування води зумовлює її високу температуру кипіння, оскільки лише

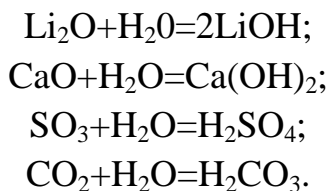
за температури  $100^{\circ}\text{C}$  пружність водяної пари досягає атмосферного тиску, і вода починає кипіти.

**Хімічні властивості води.** Відносно нагрівання вода є досить стійкою сполукою.

Відносно різноманітних хімічних сполук вода поводить себе як досить активний реагент. Вона може реагувати з речовинами як неорганічного, так і органічного походження.

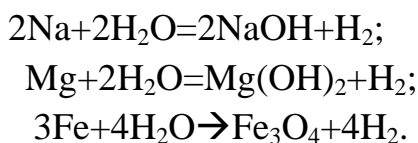
Найхарактернішими для води є хімічні реакції, наведені нижче:

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

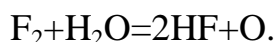


2. Приєднання до основ, кислот і солей з утворенням кристалогідратів, наприклад:  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

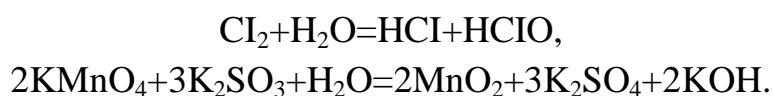
3. Окиснення за рахунок водню в ступені окиснення +1 сильних відновників за звичайних умов або за високої температури:



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



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



## Кисень.

Кисень — найпоширеніший елемент на Землі (вміст 58% (мол.) або 47,2% (мас.)). Завдяки високій реакційній здатності він визначає форму існування на Землі всіх інших елементів періодичної системи, утворюючи з ними безліч хімічних сполук. Його значення було особливо великим у період формування земної кори. Існує припущення, що наявність кисню в атмосфері зумовлена вторинними процесами — життєдіяльністю зелених рослин.

### Поширення у природі

Кисень входить до складу більшості природних неорганічних та органічних речовин. Відомо близько 1400 мінералів, які містять кисень. У зв'язаному стані на Землі він є у гідросфері (85,82% (мас.) і літосфері (47% (мас.)).

У вільному стані кисень є в атмосфері (23,1% (мас.) або 20,95% (об.)), що становить  $1,5 \cdot 10^{15}$  т.



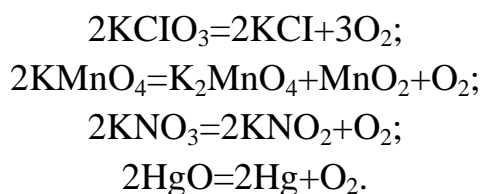
## Проста речовина

**Добування.** Основним промисловим методом добування кисню є виділення його з повітря за допомогою скраплення останнього та фракційної дистиляції. Оскільки кисень є газом, щоб його перевести у рідкий стан газ необхідно спочатку охолодити до температури, нижчої за критичну, яка досить низька ( $-118^{\circ}\text{C}$ ), а потім піддати дії високого тиску.

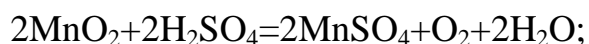
Кисень має вищу температуру кипіння (90K) порівняно з азотом (77K), тому під час дистиляції азот випаровується і збирається для використання, а кисень залишається в рідкому стані в нижній частині ректифікаційної колони.

Кисень високого ступеня чистоти добувають електролізом води. Цей метод використовують переважно для добування водню (катодний процес), але одночасно на аноді одержують другий корисний продукт — кисень.

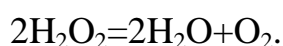
Лабораторні методи добування кисню ґрунтуються на розкладі багатих на нього, але відносно нестійких хімічних сполук.



Кисень утворюється під час нагрівання манган(IV) оксиду  $\text{MnO}_2$  з концентрованою сульфатною кислотою:



Зручним способом лабораторного добування кисню є розклад пероксиду водню за наявності каталізатора  $\text{MnO}_2$ :



**Фізичні властивості.** Вільний кисень складається з двохатомних молекул  $\text{O}_2$ . Внаслідок ковалентної природи зв'язку кисень є типовим газом з низькими температурами кипіння ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) та плавлення ( $-218,7^{\circ}\text{C}$ ). Газоподібний кисень безбарвний, не має запаху і смаку, у рідкому та твердому станах має блідо-синє забарвлення.

У 100 об'ємах води за температури  $0^{\circ}\text{C}$  розчиняється 5 об'ємів кисню, за  $20^{\circ}\text{C}$  — близько 3 об'ємів (або 0,004% (мас)).

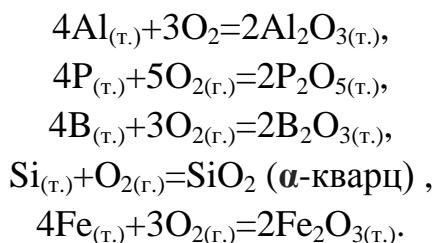
Молекула кисню парамагнітна, наявність парамагнетизму відповідає розміщенню на молекулярній орбіталі двох неспарених електронів. Внаслідок парамагнетизму рідкий і твердий кисень притягається магнітним полем.

На землі виявлено три стабільні нукліди кисню:  $^{16}_8\text{O}$  (99,759% (мас.)),  $^{17}_8\text{O}$  (0,037% (мас.)) та  $^{18}_8\text{O}$  (0,204% (мас.)).

Кисень має алотропну модифікацію — озон  $\text{O}_3$ .

**Хімічні властивості.** Кисень характеризується високою хімічною активністю і належить до типових окисників. Він реагує з більшістю простих речовин, найчастіше утворюючи оксиди, в яких має ступінь окиснення  $-2$ . Такі реакції зазвичай

відбуваються з досить великою швидкістю лише за підвищених температур, оскільки потребують активації молекул  $O_2$ :



**Озон.** Озон  $O_3$  — алотропна модифікація кисню. Він утворюється з газоподібного кисню під дією на нього тихого електричного розряду або ультрафіолетового випромінювання.

Озон — отруйний газ синього кольору з різким характерним запахом ( $t_{кип}=-110^{\circ}C$ ,  $t_{пл}=-192,7^{\circ}C$ ). Рідкий озон має темно-синє забарвлення, твердий- чорне. Молекула  $O_3$  діаманітна, має кутову будову, що зумовлює її полярність ( $\mu=0,17 \cdot 10^{-29}$  Кл·м).

### **s-елементи періодичної системи.**

До s-елементів належать елементи з валентними s-підрівнем. Цей підрівень забудовується в атомів водню, гелію та лужних металів, які становлять головну підгрупу I групи періодичної системи, а також в атомів елементів головної підгрупи II групи (берилій, магній) і лужноземельних металів (кальцій, стронцій, барій, радій).

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

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

Як лужні метали, так і s-елементи II групи у природі трапляються лише у зв'язаному стані, переважно у вигляді солей кисневмісних кислот та силікатів. Їх також добувають електролізом розплавів і елементотермічними методами.

### **Лужні метали.**

#### **Загальна характеристика**

До *s*-елементів I групи належать літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs і францій Fr. У періодичній таблиці ці елементи розміщені на початку періодів, починаючи з другого. В електронних конфігураціях валентних підрівнів їхніх атомів є тільки один *s*-електрон, який з'являється після завершення стійкої  $s^2p^6$ -конфігурації електронів атома попереднього інертного газу. У межах попередніх періодів відбувалося стискання атомів, а з появою *s*-електрона на наступному енергетичному рівні спостерігається стрибкоподібне збільшення атомного радіуса, і тому атоми лужних металів мають найбільші у своєму періоді розміри. Цим пояснюють їхню здатність легко відщеплювати валентний електрон і найменші значення енергій іонізації. Втрачаючи свій єдиний валентний електрон, атоми лужних металів в усіх сполуках набувають єдиного можливого ступеня окиснення +1.

### Поширення в природі

Лужні метали в природі перебувають тільки у зв'язаному стані. Натрій і Калій належать до найпоширеніших елементів і входять до складу більшості силікатних порід.

Найважливішими мінералами натрію є *кам'яна сіль* NaCl і *мірабіліт*  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , калію — *сильвініт* KCl·NaCl і *карналіт*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### Прості речовини

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

**Фізичні властивості.** Всі лужні метали у вакуумі мають сріблясто-білий колір і характерний металічний блиск. Цезій практично завжди золотисто-жовтий, що пояснюють наявністю в ньому мізерних домішок кисню. Всі вони дуже м'які (дуже пластичні, легко ріжуться ножем) і мають низькі температури плавлення.

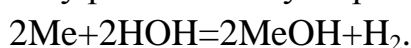
Безбарвне полум'я пальника лужні метали та їхні леткі сполуки забарвлюють у характерні кольори: літій — у карміново-червоний, натрій — у жовтий, калій- у фіалковий, рубідій — у синювато-червоний, цезій — у синій.

Усі лужні метали мають винятково велику реакційну здатність, тому їх зберігають в ізольованому від навколишнього середовища стані: літій — у парафіні, натрій і калій — під шаром гасу, рубідій і цезій- запаяними в ампулах.

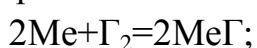
**Хімічні властивості.** Всі лужні метали характеризуються надзвичайно високою хімічною активністю, яка поступово зростає від літію до цезію. При цьому вони поведуть себе як дуже сильні відновники.

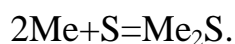
Лужні метали енергійно, з виділенням теплоти розчиняються у ртуті з утворенням амальгам.

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



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





## Сполуки.

**Сполуки з киснем.** Для всіх лужних металів відомі звичайні оксиди типу  $\text{Me}_2\text{O}$ . Це тверді речовини з такими характеристиками:

Оксид	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{O}$
Колір	Білий	Білий	Білий	Жовтий	Оранжевий
Ентальпія утворення, $\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	-598,3	-414,2	-359,8	-330,5	-318

Тільки оксид  $\text{Li}_2\text{O}$  утворюються внаслідок безпосередньої взаємодії елементів, решта — непрямыми способами. Теплоти їх утворення поступово зменшуються від літію до цезію, тобто найменший катіон  $\text{Li}^+$  дає найстійкіший звичайний оксид.

**Гідроксиди.** Гідроксиди лужних металів  $\text{MeOH}$  — безбарвні, дуже гігроскопічні, тверді речовини, блискучі на зламі. У разі безпосереднього контакту вони руйнують більшість матеріалів.

Всі вони добре розчиняються у воді (найгірше  $\text{LiOH}$ ), у розчинах практично повністю дисоціюють і тому належать до лугів — розчинних найсильніших основ.

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



## s-елементи II групи.

### Загальна характеристика s-елементів II групи

До s-елементів II групи належать типові елементи — берилій  $\text{Be}$  і магній  $\text{Mg}$  — та елементи підгрупи кальцію: кальцій  $\text{Ca}$ , стронцій  $\text{Sr}$ , барій  $\text{Ba}$ , радій  $\text{Ra}$ . На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по два електрони: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані  $ns^2$ . Їхній передостанній електронний шар вміщує по вісім електронів, в атома берилію — два. Хоча число валентних електронів у атомі усіх елементів однакове, у ряду  $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba} - \text{Ra}$  простежується істотне зменшення впливу заряду ядра на валентні електрони, тому хімічна активність елементів у цьому напрямку зростає, а енергія іонізації, яка відповідає втраті двох валентних електронів з перетворенням атомів на іони  $\text{Me}^{2+}$ , зменшується. В усіх своїх сполуках s-елементи II групи є лише двовалентними і характеризуються ступенем окиснення +2. Хімічні зв'язки, які вони утворюють з атомами інших елементів, здебільшого (за винятком сполук берилію та деяких сполук магнію) мають переважно іонний характер. Атомні радіуси цих металів істотно менші

порівняно з s-елементами I групи, що зумовлено збільшенням заряду ядра і підвищенням стійкості цілком заповненого *ns*-підрівня, тому вони дещо менш активні, ніж лужні метали. Водночас число зв'язувальних електронів у металічних кристалах цих елементів більше, і тому вони мають значно вищі температури плавлення, кипіння та більші густини.

## Берилій, магній.

### Загальна характеристика

Берилій серед елементів своєї групи має особливі властивості. На відміну від інших представників головної підгрупи II групи, для яких характерні сполуки з переважно іонними зв'язками, берилій утворює ковалентні сполуки. Не виявлено жодних кристалічних сполук чи розчинів, в яких існували б окремі іони  $\text{Be}^{2+}$ . Навіть у сполуках з найбільш електронегативними елементами, таких, як  $\text{BeO}$ ,  $\text{BeF}_2$ , зв'язок має значну частку ковалентності. Магній також виявляє тенденцію до утворення ковалентних зв'язків.

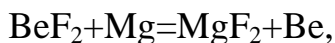
Магній має хімічні властивості проміжні між берилієм і лужноземельними металами. Подібно до берилію він легко утворює численні комплекси, гідроксосоли, його гідроксид нерозчинний, а за закономірностями зміни властивостей солей наближаються до лужноземельних металів.

Найважливішими мінералами берилію є *хризоберил (александрит)*  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  та *берил (фенакіт)*  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ . За забарвленням розрізняють такі різновиди берилу: *смарагд* (прозорі кристали, інтенсивно забарвлені у світло-зелений колір завдяки незначному вмісту  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), *аквамарин* (прозорі кристали красивого блакитного кольору).

Магній є одним з десяти найпоширеніших елементів земної кулі. Він утворює великі поклади мінералів, серед яких найважливіші *магнезит*  $\text{MgCO}_3$ , *доломіт*  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  і *карналіт*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Крім того, величезні кількості солей магнію, здебільшого *гіркої солі*  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , розчинені у воді морів і океанів.

### Прості речовини

**Добування.** Нині берилій добувають двома основними способами, один з яких полягає у відновленні фториду берилію  $\text{BeF}_2$  металічним магнієм:



а інший — в електролізі розплавленої суміші хлоридів берилію і натрію за температури  $350^\circ\text{C}$ , під час якого на катоді виділяється металічний берилій.

Магній добувають електролізом розплаву зневоднених магній хлориду  $\text{MgCl}_2$  або карналіту  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В останньому випадку на катоді виділяється тільки магній.

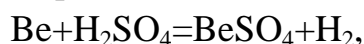
Фізичні властивості. Берилій і магній — блискучі метали, які на повітрі швидко покриваються поверхневою захисною тонкою оксидною плівкою, що надає їм матового відтінку. Зазвичай берилій має світло-сірий колір, він твердий і крихкий, а магній — сріблясто-білий, значно м'якший і більш пластичний.

Цікавою фізичною особливістю берилію є його прозорість для рентгенівських променів. Завдяки цій властивості берилію його використовують для виготовлення віконць у рентгенівських трубках.

**Хімічні властивості.** Берилій і магній стійкі в сухому повітрі внаслідок наявності на їхніх поверхнях захисної плівки. Лише в разі нагрівання берилію до температури  $900^{\circ}\text{C}$ , а магнію — до  $650^{\circ}\text{C}$  вони спалахують з утворенням оксидів  $\text{MeO}$  і нітридів  $\text{Me}_3\text{N}_2$ . Теплота утворення оксидів цих металів, розрахована на 1 моль еквівалентів металу, є однаковою і становить  $301$  кДж/моль. Магній згоряє з виділенням сліпучого світла.

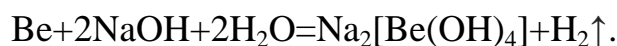
Вода на берилій не діє. Магній майже не реагує з холодною водою, але повільно витискує з неї водень під час кип'ятіння. Цю властивість магнію застосовують для зневоднення деяких органічних речовин.

Магній легко розчиняється в усіх розбавлених розчинах кислот; берилій реагує із солями та сірчаною кислотою, наприклад:



а з концентрованою і розбавленою азотною кислотою взаємодіє лише в разі нагрівання.

Магній стійкий проти дії лугів, а берилій у їхніх концентрованих розчинах поступово розчиняється:



З огляду на дуже низькі значення стандартних електродних потенціалів берилій і магній мали б легко розкладати воду вже за звичайних умов, але цього не відбувається через наявність поверхневої захисної плівки. За характером будови і товщиною плівка берилію подібна до плівки алюмінію. Оксидна ж плівка на поверхні магнію товстіша, більш крихка і тому її захисна дія виражена слабкіше.

## Сполуки

**Оксиди** берилію і магнію  $\text{MeO}$  найчастіше добувають прожарюванням карбонатів цих металів:

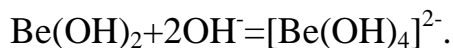


Причому  $\text{BeCO}_3$  починає розкладатися за температури понад  $100^{\circ}\text{C}$ , а  $\text{MgCO}_3$  — близько  $500^{\circ}\text{C}$ .

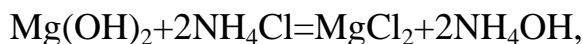
**Гідроксиди** берилію і магнію — аморфні речовини білого кольору, які погано розчиняються у воді. Добуток їх розчинності за температури  $250^{\circ}\text{C}$  становить відповідно  $2 \cdot 10^{-21}$  і  $6 \cdot 10^{-10}$ . Гідроксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$  поводить себе як дуже слабкий електроліт,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  також є слабким електролітом, але водна суспензія  $\text{MgO}$  помітно забарвлює фенолфталеїн у малиновий колір, що свідчить про створення в цьому разі слабколужного середовища.

Гідроксид берилію  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — типowo амфотерна сполука. Його розчинна частина слабо дисоціює і за типом основи, і за типом кислоти, внаслідок чого  $\text{Be}(\text{OH})_2$  добре розчиняється і в кислотах, і в лугах:





Гідроксид магнію  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  добре розчиняється в кислотах. Його цікавою особливістю є здатність розчинятися в розчинах солей амонію, наприклад:



що зумовлено утворенням порівняно малодисоційованого гідроксиду амонію  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### Кальцій, стронцій, барій, радій.

#### Загальна характеристика

Кальцій, стронцій, барій та радій утворюють послідовний ряд елементів, у межах якого хімічні й фізичні властивості як простих речовин, так і хімічних сполук закономірно змінюються подібно до властивостей s-елементів I групи. При цьому іонна та електропозитивна природа найяскравіше виражена у радію Ra.

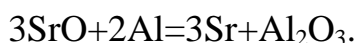
У всіх своїх численних сполуках кальцій, стронцій, барій і радій мають ступінь окиснення +2.

#### Поширення у природі

За поширенням у природі кальцій займає п'яте місце, вміст у земній корі стронцію і барію значно менший, а радій є рідкісним радіоактивним елементом, який у дуже малих кількостях супроводжує уран. Трапляється ці елементи тільки в зв'язаному стані, переважно у вигляді карбонатних та сульфатних мінералів.

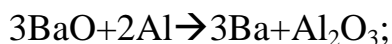
#### Прості речовини

**Добування.** Для промислового добування кальцію і стронцію застосовують електроліз розплавів сумішей відповідно  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{CaF}_2$  та  $\text{SrCl}_2$  і  $\text{KCl}$ , а також алюмінотермічні способи у вакуумі:



Барій добувають відновленням з його оксиду алюмінієм або сицілієм у вакуумній печі за температури близько  $1200^\circ\text{C}$ :

$t^\circ\text{C}$



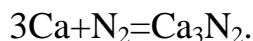
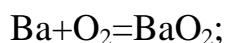
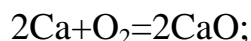
$t^\circ\text{C}$



**Фізичні властивості.** Кальцій та його аналоги — сріблясто-білі на свіжому зрізі метали, які швидко тьмяніють внаслідок взаємодії з компонентами повітря. За своїми фізичними властивостями вони стоять ближче до лужних металів, ніж магній. Вони значно м'якші, ніж магній. Подібно до лужних металів їх також доводиться зберігати під шаром гасу. Вони легко окиснюються з поверхні, але важче, ніж лужні метали; легко самозаймаються, скажімо, барій займається на повітрі вже при його роздавлюванні.

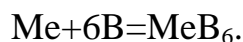
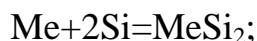
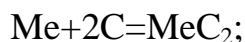
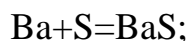
Леткі сполуки лужноземельних металів забарвлюють полум'я в характерні кольори: кальцій — в оранжево-червоний, стронцій і радій — у карміново-червоний, барій — у жовтувато-зелений.

**Хімічні властивості.** Лужноземельні метали дуже реакційноздатні елементи. Так, уже в сухому повітрі їхня поверхня швидко покривається сірими плівками, які не є захисними і складаються з оксиду, пероксиду і нітриду:



У вологому повітрі поступово утворюються гідроксиди і карбонати, тобто на повітрі ці метали поводять себе аналогічно лужним металам.

Лужноземельні метали за звичайних умов дуже енергійно реагують практично з усіма неметалами з виділенням значної кількості теплоти. У разі слабого нагрівання вони реагують також з азотом, а з вуглецем, силіцієм і бором взаємодіють за високих температур.

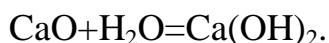


Лужноземельні метали легко взаємодіють з водою, ще активніше — з кислотами з виділенням водню, а з  $\text{HNO}_3$  — з утворенням продуктів глибокого відновлення азоту.

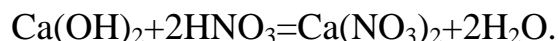
### **Сполуки**

**Сполуки з киснем.** З киснем кальцій та його аналоги реагують безпосередньо з утворенням білих тугоплавких оксидів  $\text{MeO}$ . Крім того, для них відомі і пероксиди  $\text{MeO}_2$ . У техніці оксиди цих елементів зазвичай добувають термічним розкладом карбонатів.

Оксиди елементів підгрупи кальцію взаємодіють з водою з виділенням великої кількості теплоти і перетворюються при цьому на гідроксиди. Так, оксид кальцію, або негашене вапно  $\text{CaO}$  (вапно-кипілька) перетворюється на будівельне гашене вапно  $\text{Ca(OH)}_2$ :



Всі оксиди і гідроксиди лужноземельних металів — сполуки з сильно вираженим типом основним характером, який посилюється в ряду  $\text{Ca—Sr—Ba—Ra}$ .



### ***p*-елементи періодичної системи.**

#### ***p*-елементи III групи.**

#### **Загальна характеристика *p*-елементів III групи**

До *p*-елементів III групи належать бор В, алюміній Al, галій Ga, індій In і талій Tl. За характером цих елементів бор є типовим неметалом, решта — метали. У межах підгрупи простежується різкий перехід від неметалу до металів. Власною поведінкою



та властивостями сполук бор дуже нагадує силіцій, що є результатом діагональної спорідненості елементів у періодичній системі, згідно з якою зміщення в періоді вправо спричиняє посилення неметалічного характеру, а вниз по групі — металічного, тому аналогічні за властивостями елементи виявляються розміщеними діагонально поруч, наприклад Li і Mg, Be та Al, B і Si.

## Бор.

### Загальна характеристика

Атом бору в сполуках має невеликі розміри, виявляє значний поляризаційний вплив на сполучені з ним атоми інших елементів і тому утворює з ними тільки ковалентні полярні зв'язки.

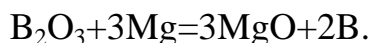
### Поширення в природі

Бор у природі зустрічається тільки у зв'язаному стані. Він утворює різні кисневмісні сполуки, поклади яких часом є досить значними, наприклад буру  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

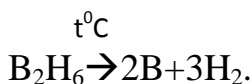
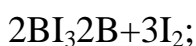
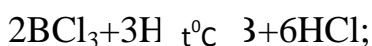
### Проста речовина

**Добування.** Залежно від умов синтезу бор одержують в аморфному або кристалічному станах. Проте надзвичайно важко добути аморфний бор без домішки кристалічного і навпаки.

Аморфний бор добувають магнійтермічним способом:



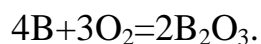
Кристалічний бор досить високого ступеня чистоти добувають високотемпературним відновленням воднем хлориду бору  $\text{BCl}_3$ , термічним розкладом пари броміду  $\text{BBr}_3$  або йодиду бору  $\text{BI}_3$ , а також розкладом бороводнів — боранів:



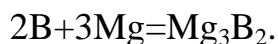
**Фізичні властивості.** У вільному стані бор існує у двох основних модифікаціях: аморфній (темно-бурий порошок) густиною  $1,74 \text{ г/см}^3$  та кристалічний (сіро-чорний порошок з металічним блиском) густиною  $2,34 \text{ г/см}^3$ .

Вільний бор є напівпровідником із шириною забороненої зони  $1,42 \text{ eV}$ . У разі нагрівання до температури  $600^\circ\text{C}$  його електропровідність зростає приблизно у 100 разів, що доводить наявність у нього напівпровідникових властивостей.

**Хімічні властивості.** Бор має досить велику спорідненість до кисню, але взаємодіє з ним лише за температури  $700^\circ\text{C}$ , згоряючи червонуватим полум'ям з утворенням бору(III)оксиду  $\text{B}_2\text{O}_3$ :



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



Бінарні сполуки бору з киснем, сіркою, галогенами мають кислотний характер, з азотом і вуглецем — хімічно дуже інертні, а з металами — найчастіше утворюються складні стійкі металоподібні бориди.

## Алюміній.

### Загальна характеристика

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

Електронна конфігурація валентних підрівнів атома алюмінію в основному стані  $3s^2 3p^1 3d^0$ .

Тому в збудженому стані атом алюмінію має три неспарені електрони. Внаслідок цього на практиці доводиться стикатися лише зі сполуками, в яких алюміній виявляє ступінь окиснення +3.

### Поширення в природі

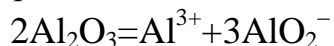
Алюміній належить до поширених у природі елементів. За цим показником він посідає четверте місце серед решти елементів (6,6%), а за масою (8,8%) — третє. Алюміній є найпоширенішим серед металів. Він входить до складу понад 250 мінералів, переважно алюмосилікатів, з яких здебільшого складається земна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

Трапляється у природі також чистий оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у вигляді мінералу корунду. Кристали корунду, забарвлені домішками оксиду хрому або оксидів титану і заліза, — це коштовні камені (відповідно рубін і сапфір).

### Проста речовина

**Добування.** Алюміній одержують шляхом електролізу.

Розчинений у розплавленому кріоліті  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  глинозем дисоціює:



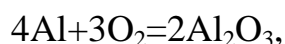
Температура плавлення необхідної для процесу суміші  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і кріоліту становить  $660^\circ\text{C}$ .

Електролізер складається із залізного ящика, внутрішні дно і стінки якого обкладено теплоізоляційним електронепровідним вогнетривом. Поверх вогнетриву розміщена товста обкладка зі спресованого графіту, яка під час електролізу слугує катодом. Анодом є масивний графітовий електрод. Процес проводять за температури близько  $960^\circ\text{C}$ , напруги 5В та сили струму  $1,4 \cdot 10^5$  А. У катодному просторі на дні

електролізера утворюється рідкий алюміній:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ , який періодично випускають, а на аноді виділяється кисень.

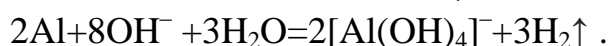
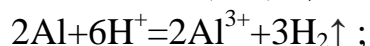
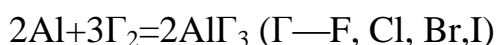
**Фізичні властивості.** Чистий алюміній — сріблясто-білий легкий (за температури  $20\text{ }^\circ\text{C}$  втричі легший від заліза), досить твердий метал. На повітрі він добре зберігається і не втрачає блиску. Алюміній має незначний механічний опір, дуже пластичний метал, який легко кується і витягується.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

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



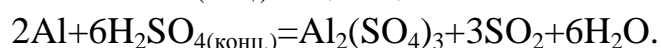
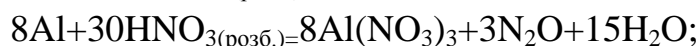
Ця плівка утворюється на поверхні алюмінію миттєво і захищає його від подальшого руйнування. Лише за умов руйнування захисної плівки алюміній виявляє свою справжню активність.

Метал уже за звичайних умов енергійно взаємодіє з киснем і галогенами, а з водою, кислотами і сильними лугами — з виділенням водню:



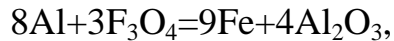
За високої температури алюміній безпосередньо реагує з усіма неметалами за винятком водню. Реакції за участю алюмінію відбуваються дуже бурхливо, зазвичай зі значним тепловиділенням.

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



В останній реакції крім  $\text{SO}_2$  можуть також утворюватися сірка і сірководень.

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



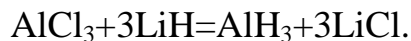
Цей метод називається алюмінотермією.

### Сполуки

**Сполуки з воднем.** З воднем алюміній безпосередньо не взаємодіє. Для реакції

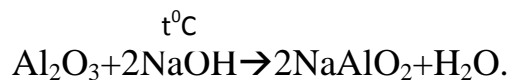
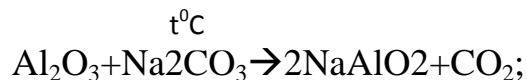
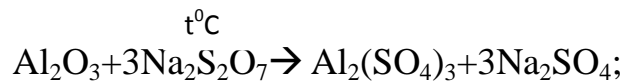


що свідчить про термодинамічну неможливість такого перетворення. Водночас непрямим шляхом гідрид алюмінію синтезувати можна. Для його одержання проводять реакцію між алюміній хлоридом та літій гідридом в ефірному розчині, яку спрощено можна записати так:



**Сполуки з киснем.** Оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (глинозем) — біла тугоплавка нерозчинна у воді речовина.

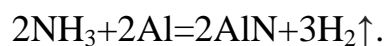
У хімічному відношенні  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  дуже пасивний. Він не розчиняється у воді, розчинах кислот і лугів, перевести його у розчинний стан можна лише сплавленням з піросульфатом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , содою або лугами:



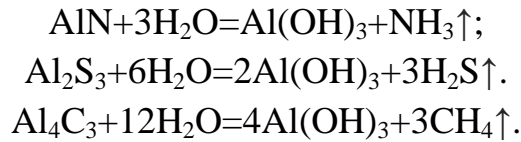
**Сполуки з галогенами.** З галогенами алюміній взаємодіє дуже енергійно з утворенням галогенідів  $\text{AlF}_3$ .

**Сполуки з іншими неметалами.** Бінарні сполуки з нітратною, сульфатною та карбоном алюміній утворює тільки "сухим" способом — внаслідок безпосередньої взаємодії цих елементів при нагріванні або заміщення при нагріванні атомів водню у водневих сполуках.

Так, алюміній нітрид  $\text{AlN}$  можна добути безпосереднім синтезом із простих речовин за температури близько  $800^\circ\text{C}$  або взаємодією амоніаку з алюмінієм за слабого нагрівання:



Суміш порошку алюмінію із сіркою після підпалювання бурхливо реагує з утворенням алюміній сульфиду  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , а з карбоном алюміній взаємодіє лише за температури близько  $2000^\circ\text{C}$  з утворенням алюміній карбиду  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Кожна з цих сполук є нестійкою щодо води і повністю гідролізує:



### **p-елементи IV групи.**

#### **Загальна характеристика p-елементів IV групи**

До p-елементів IV групи належать карбон С, силіцій Si, германій Ge, станум (олово) Sn і плумбум (свинець) Pb.

Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів атомів p-елементів в основному стані  $ns^2np^2$ . Внаслідок наявності двох неспарених p-електронів у сполуках вони можуть виявляти ступінь окиснення +2, причому ця тенденція посилюється у напрямку до свинцю. Водночас атоми можуть переходити у збуджений стан з утворенням чотирьох валентних електронів, що зумовлює виникнення сполук зі ступенем окиснення +4. Цей стан є найхарактернішим для карбону та силіцію, здатність до виявлення ступеня окиснення +4 послаблюється в напрямку до свинцю.

Із числа p-елементів IV групи два елементи (карбон і силіцій) складають серцевину відповідно живої і неживої природи. В земній корі, маса якої становить всього 0,4% загальної маси Землі і має середню товщину 17 км, p-елементи IV групи поширені дуже нерівномірно.

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

Карбон і силіцій — типові неметали, які утворюють атомні кристалічні ґратки з ковалентним зв'язком. Їх прості речовини характеризуються високими твердістю, температурами плавлення та кипіння.

Для германію ці параметри залишаються відносно великими, що разом із хрупкістю характеризує його як алмазоподібний кристал з ковалентним типом зв'язку. Водночас у германію вже виявлено деякий внесок металічного зв'язку. На це вказує помірне зменшення ширини забороненої зони та зростання електропровідності.

Для олова напівпровідникові властивості зберігаються лише до температури 13,2<sup>0</sup>С, при подальшому нагріванні олово переходить у металічний стан.

Свинець — метал, який не виявляє напівпровідникових властивостей. Зростання металічних властивостей супроводжується поступовим зменшенням енергії іонізації елементів, їх електронегативності та посиленням відновної здатності простих речовин.

### **Карбон.**

#### **Поширення в природі**

Частка карбону становить лише 0,14% загального числа атомів земної кори, але він відіграє величезну роль у природі.

Відомо багато форм існування карбону в природі. Крім тканин живих організмів та продуктів їхнього руйнування (кам'яне вугілля, нафта, торф тощо) він входить до

складу багатьох мінералів, переважно складу  $\text{MeCO}_3$ , де Me — двовалентний метал. Найпоширеніший серед них — кальцит  $\text{CaCO}_3$ , який на окремих ділянках Землі утворює величезні скупчення у вигляді вапняку, мармуру, крейди тощо. Серед інших можна назвати магнезит  $\text{MgCO}_3$ , доломіт  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  та важкі шпати  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$ . Зрідка у природі трапляються основний карбонат міді  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (малахіт) та сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Основну масу природного вуглецю (понад 99%) містять карбонатні породи.

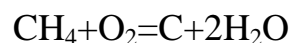
Значна кількість карбону є в атмосфері у вигляді  $\text{CO}_2$  (у середньому близько 0,03% (об.)), що становить понад 2000 млрд т. У розчиненому стані вуглекислий газ завжди міститься в природних водах.

У мізерних кількостях вільний карбон трапляється у вигляді графіту й особливо алмазу. Родовища графіту виявлено в Цейлоні, Мадагаскарі, США, Росії (Сибір), Кореї, добувають його також і в Україні.

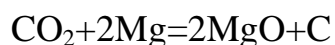
### Проста речовина

**Добування.** У промисловості добувають аморфний вуглець, алмаз і графіт. Так, для штучного добування графіту суміш вугілля з кварцом  $\text{SiO}_2$  нагрівають в електричних печах струмом силою в кілька тисяч ампер упродовж 12-24 год. За цих умов з розплаву кристалізується графіт.

Важливими для техніки видами аморфного вуглецю (чорного вуглецю) є кокс, деревне вугілля, кісткове, тваринне та кров'яне вугілля, кіптява (сажа). Для добування аморфного вуглецю за високої температури без доступу повітря нагрівають деревину або інші органічні речовини. Сажу можна також добути внаслідок неповного згоряння органічних речовин:



або спалювання магнію в середовищі вуглекислого газу:



Останній спосіб можна використати для добування вуглецю в лабораторії.

**Фізичні властивості.** Природний карбон складається з двох нуклідів:  $^{12}\text{C}$  (98,892%) та  $^{13}\text{C}$  (1,108%).

До складу природного вуглецю входять також мізерні кількості радіовуглецю  $^{14}\text{C}$ . Період напів розпаду нукліда  $^{14}\text{C}$  становить 5300 років.

Нині відомі чотири алотропні модифікації вуглецю: алмаз, графіт, карбін та фуларен.

**Алмаз.** Кристал алмазу можна розглядати як велетенську каркасну полімерну молекулу  $\text{C}_\infty$ , в якій кожен атом вуглецю перебуває у  $sp^3$ -гібризованому стані і сполучений з найближчими сусідніми атомами міцними двохелектронними ковалентними зв'язками. Між'ядерна відстань C-C в алмазі становить 154 пм. Щільність алмазу 3,515 г/см<sup>3</sup>. Відносно електричного струму поводить себе як абсолютний діелектрик (ширина забороненої зони 5,49 еВ) та водночас має значну теплопровідність.

За звичайних умов алмаз є метастабільним, однак він може існувати як завгодно довго без перетворення на стійку модифікацію — графіт. За високої температури у вакуумі або інертному середовищі без плавлення алмаз перетворюється на графіт. Цей процес відбувається досить швидко за температури понад 1800<sup>0</sup>С, а за наявності домішок, наприклад слідів кисню, температура переходу значно знижується.

Алмаз — найтвердіша (твердість за шкалою Мооса 10) і найменш стислива з усіх відомих на Землі речовин. Він крихкий, здатність до пластичної деформації виявляє лише за високих температур.

**Графіт** — жирний на дотик, м'який, легко дряпається нігтем (твердість за шкалою Мооса 1-2). Його щільність значно нижча, ніж алмазу і становить 2,1—2,3 г/см<sup>3</sup>. Графіт утворює сірі непрозорі, часто землісті маси, гарно сформовані кристали трапляються рідко. Він є добрим провідником теплоти й електрики.

Для графіту характерна гексагональна кристалічна ґратка. Він має площинно-шарувату структуру, в якій плоскі сітки вуглецевих атомів точно розміщуються одна над одною через один.

Атом карбону у графіті перебуває  $sp^2$ -гібридизованому стані, тоді як одноелектронна  $p_z$ -орбіталь залишається атомною. Подібно до бензолу такі  $p$ -орбіталі залучаються до утворення багатоцентрованого нелокалізованого  $\pi$ -зв'язку, але якщо у бензолі цей зв'язок є шестицентровим, то у графіті він делокалізований у межах величезного числа атомів карбону однієї сітки. Такий зв'язок нагадує металічний, тому графіт має велику електропровідність у напрямку просторового розміщення вуглецевих шарів.

**Карбін** — це штучна алотропна модифікація вуглецю. Він був добутий у 1963 р. каталітичним окисненням ацетилену академіком В. В. Коршаком (1909-1988) зі співробітниками.

Розрізняють  $\alpha$ -карбін (поліін), який містить ланцюги з ацетиленовими фрагментами  $-C\equiv C-C\equiv C-$ , та  $\beta$ -карбін (полікумулен)  $=C=C=C=$  із  $sp$ -гібридизованими атомами вуглецю.

$\alpha$ -Карбін — чорний дрібнокристалічний порошок щільністю 3,23-3,30 г/см<sup>3</sup> з напівпровідниковими властивостями. Його електропровідність значно зростає при освітленні. Відстані між ланцюгами в карбіні (295пм) менші, ніж між шарами графіту. Ці ланцюги дуже слабо взаємодіють між собою. Карбін — це найстійкіша форма вуглецю.

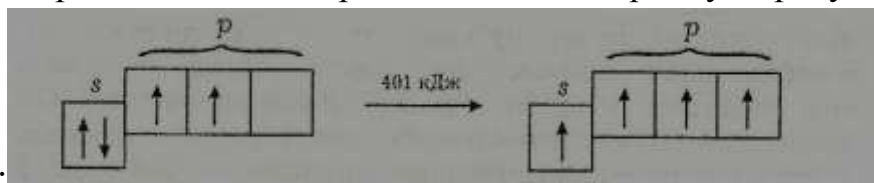
**Фулерен.** На початку 1990 р. було отримано молекулу  $C_{60}$  — складову нової, побудованої зі сферичних молекул, що нагадують футбольний м'яч, алотропної модифікації вуглецю, яку названо *фулереном*, або букіболом. Він утворюється при випаровуванні графіту електричною дугою в гелієвому середовищі. Виділено дві форми — жовто-коричневий фулерен  $C_{60}$  та червоно-коричневий кластер  $C_{70}$ .

Фуларен має дивну, невласливу іншим модифікаціям вуглецю здатність розчинятися у різних органічних розчинниках, наприклад бензолі, гексані, завдяки чому хіміки

вперше дістали змогу працювати з вуглецем, вивчаючи його реакції в гомогенних розчинах.

Фуларен кристалізується з гексану у вигляді маленьких чорних кубів. Його щільність становить  $1,65 \text{ г/см}^3$ , тобто вдвічі менша, ніж алмазу. Він не плавиться до температури  $360^\circ\text{C}$  і є абсолютно стійким на повітрі. Кулька  $\text{C}_{60}$  має величезну міцність. Кристали фулерену мають гранецентровану кубічну гратку і не змінюються навіть під тиском 20 Гпа.

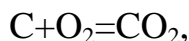
**Хімічні властивості.** Електронна конфігурація валентних підрівнів атома карбону  $2s^2 2p^2$ , у нормальному стані він має два неспарених електрони. У цьому стані він утворює три ковалентні зв'язки, два з яких встановлюються за обмінним механізмом, а один — за донорно-акцепторним (зокрема, такий зв'язок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



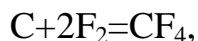
чотири неспарені електрони:

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

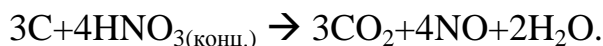
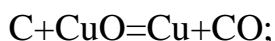
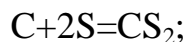
Його хімічна активність дещо підвищується в разі переходу від алмазу до аморфного вуглецю, який може зайнятися в атмосфері кисню при порівняно незначному нагріванні:



Зі фтором аморфний вуглець взаємодіє вже за звичайних умов:



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



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

**Сполуки**

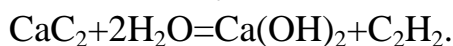


**Карбіди.** Це бінарні сполуки вуглецю з більш електропозитивними елементами — металами, силіцієм, бором. Вони утворюються лише в разі високотемпературної взаємодії вуглецю з елементами (але технологічно частіше — вуглецю з оксидами). Здебільшого карбіди добре кристалізуються із розплавів і всі без винятку є твердими речовинами.

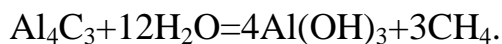
Умовно за будовою, характером зв'язку та хімічною поведінкою карбіди можна поділити на три великі класи: іонні, ковалентні та металоподібні карбіди вкорінення.

*Іонні карбіди* іонними називають лише умовно. Вони поділяються на ацетиленіди (найпоширеніший тип), метаніди та карбіди, які руйнуються кислотами з утворенням суміші вуглеводнів і водню.

**Ацетиленіди** утворюються найактивнішими металами і містять у своєму складі двовалентний іон  $C_2^{2-}$ . Вони легко екзотермічно руйнуються водою з утворенням гідроксиду металу та виділенням ацетилену  $C_2H_2$ :



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



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



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

*Металоподібні карбіди* вкорінення утворюють хром, молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, тантал та інші елементи. Подібно до металів вони є провідниками електричного струму, дуже тверді та тугоплавкі, надзвичайно хімічно інертні. Атоми вуглецю в них вкорінилися між вузлами кристалічної ґратки металів. Їх склад часто не відповідає звичайним валентним станам атомів елементів, а іноді вони взагалі не мають певної стехіометрії і належать до бертолідів, наприклад  $TiC_{0,6-1,0}$ ,  $VC_{0,58-1,0}$ . Прикладами металоподібних карбідів вкорінення є  $Mn_4C$ ,  $Mn_3C$ ,  $Mn_8C_3$ ;  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ;  $MoC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ,  $W_2C$ ;  $VC$ ;  $NbC$ ,  $Nb_2C$ ;  $TaC$ ,  $Ta_2C$ .

**Сполуки з воднем.** Сполуки карбону з воднем називають вуглеводнями. Їх загальна кількість перевищує 5млн, і хімія цих сполук є предметом вивчення органічної хімії.

Найпростішим серед вуглеводнів є метан. Крім того, велика група металів утворює з вуглецем ацетиленіди, які можна розглядати як похідні ненасиченого вуглеводню – ацетилену. В молекулі ацетилену  $C_2H_2$  атоми вуглецю сполучені

потрійним зв'язком, енергія якого дуже висока і становить 839 кДж/моль, а довжина — мала (120пм).

**Сполуки з киснем.** Карбон(IV) оксид (вуглекисний газ)  $\text{CO}_2$  утворюється під час горіння вугілля та всіх органічних речовин. У промисловості його добувають випалюванням вапняку:



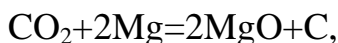
Лабораторним способом добування  $\text{CO}_2$  є взаємодія мармуру із хлоридною кислотою, яку проводять в апараті Кіппа:



За звичайних умов карбон(IV) оксид — безбарвний негорючий газ із слабким кислуватим запахом і смаком. Він значно важчий за повітря (питома густина за повітрям становить 1,529), тому за відсутності руху повітря  $\text{CO}_2$  нагромаджується на дні ємкостей, де він утворюється (бродильні, колодязні шахти тощо).

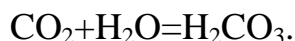
За температури  $20^\circ\text{C}$  та тиску 5,7 Мпа  $\text{CO}_2$  легко скраплюється в безбарвну рухому рідину густиною  $0,766 \text{ г/см}^3$ . У скрапленому стані його зберігають у балонах, пофарбованих у чорний колір з жовтим написом “вуглекисний газ”. У разі швидкого випаровування  $\text{CO}_2$  утворюється так званий сухий лід, який у спресованому стані повільно випаровується і тому його використовують як ефективний охолоджувальний засіб. Сублімація “сухого льоду” за звичайних умов відбувається за температури  $-78,48^\circ\text{C}$ , але якщо зовнішній тиск становить 506,6 кПа, то він плавиться за температури  $-56,7^\circ\text{C}$ .

Вуглекисний газ складається із симетричних трьохатомних лінійних неполярних молекул  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  з між'ядерною відстанню С-О 113пм. У молекулі  $\text{CO}_2$  реалізується *sp*-гібридизація атома карбону: два  $\sigma$ -зв'язки утворюються в наслідок перекривання двох *sp*-гібридизованих орбіталей атома карбону та двох  $2p_x$ -орбіталей атома оксигену. Два інші локалізовані  $\pi$ -зв'язки утворюються в наслідок перекривання  $2p_y$ - і  $2p_z$ -орбіталей атома карбону з  $2p_y$ - і  $2p_z$ -орбіталами двох атомів оксигену.



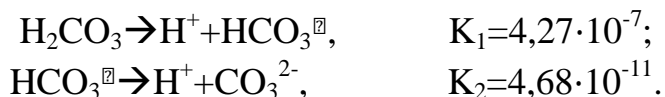
За звичайних умов вуглекисний газ добре розчиняється у воді (близько 1:1 за об'ємом). Його насичений водний розчин має концентрацію 0,04М відносно  $\text{CO}_2$ , рН такого розчину дорівнює 3,7.

У разі розчинення  $\text{CO}_2$  у воді частково утворюється *карбонатна кислота*, ангідридом якої є вуглекисний газ:



Рівновага цієї взаємодії дуже зміщена вліво, тому в розчині більша частина  $\text{CO}_2$  перебуває у розчиненому стані. Смак цього розчину ми відчуваємо, коли п'ємо звичайну газовану воду.

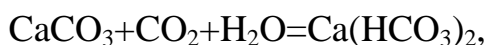
Карбонатна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  є слабкою двохосновною кислотою:



Термічно карбонати тим стійкіші, чим активнішими є метали, що їх утворюють. Так,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  плавиться без розкладу,  $\text{CaCO}_3$  розкладається на  $\text{CaO}$  і  $\text{CO}_2$  за температури  $825^\circ\text{C}$ , а  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  — за температури  $100^\circ\text{C}$  (тут простежується аналогія з нітратами).

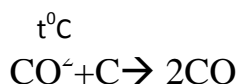
Під дією сильних кислот усі карбонати руйнуються з виділенням  $\text{CO}_2$ . Цю реакцію часто використовують у геології при пошуках мінералів: якщо знайдений мінерал “кипить” під дією кислоти, то цей мінерал є карбонатом.

Усі відомі гідрокарбонати є розчинними. У природі вони повільно утворюються внаслідок взаємодії нерозчинних карбонатів з вугільною кислотою:



тому вони завжди входять до складу природної води. Найуживанішою серед гідрокарбонатів є питна сода  $\text{NaHCO}_3$ .

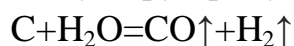
**Карбон(II) оксид.** Характерним для вуглецю є утворення оксиду (II) під час взаємодії карбон(IV) оксиду з розжареним вугіллям:



У промисловості карбон(II) оксид у великих кількостях добувають у формі генераторного або водяного газів.

*Генераторний газ* утворюється внаслідок неповного згоряння кам’яного вугілля або коксу у великих печах, які називають генераторами. Він містить суміш газів: 25%  $\text{CO}$ , 70%  $\text{N}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , решта — водень, метан, кисень.

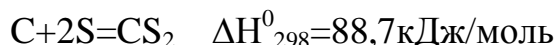
Для добування водяного газу водяну пару пропускають над розжареним вугіллям:



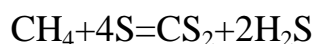
Молекула  $\text{CO}$  — одна з найстійкіших серед відомих молекул, вона витримує нагрівання до температури  $6000^\circ\text{C}$ . Енергія зв’язку (1069 кДж/моль) відповідає потрійному зв’язку між атомами карбону і кисню. Два зв’язки між цими атомами утворюються завдяки спарюванню двох неспарених електронів атома карбону та двох електронів атома кисню; електронна густина зміщується у бік атома кисню; ще один зв’язок виникає за донорно-акцепторним механізмом: двохелектронна орбіталь атома кисню перекривається з вільною електронною орбітальною атома карбону. Ця електронна густина зміщується в бік атома карбону і тому загалом молекула  $\text{CO}$  є малополярною.

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

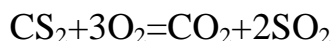
Сполуки із сіркою. Із сіркою аморфний вуглець взаємодіє лише в разі нагрівання до  $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ :



Утворюється сірковуглець, який у техніці добувають пропусканням пари сірки крізь шар розжареного вугілля. Його можна синтезувати також із метану та пари сірки за температури 500-700<sup>0</sup>С з використанням силікагелю як каталізатора:



Сірковуглець  $\text{CS}_2$  — безбарвна рідина, яка в чистому вигляді приємно пахне, але домішки надають їй дуже неприємного запаху. Як і молекула  $\text{CO}_2$ , його молекула лінійна і неполярна. Дисперсійні міжмолекулярні сили у молекулі сірковуглецю невеликі, тому він кипить за температури 46,2<sup>0</sup>С. Його пара дуже легко спалахує (за температури 236<sup>0</sup>С) і горить світло-синім полум'ям з виділенням досить великої кількості теплоти:



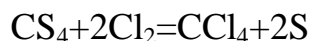
Однак температура його полум'я настільки низька, що навіть не обвуглює папір. Сірковуглець дуже отруйний, тому робота з ним потребує великої обережності.

Вода за температури понад 150<sup>0</sup>С руйнує сірковуглець:



Сірковуглець — добрий розчинник для жирів, олій, восків, смол, каучуків, а також сірки, фосфору, йоду тощо, у воді він розчиняється погано, зі спиртом змішується у будь-яких співвідношеннях. Його застосовують як розчинник та екстрагент, а також для боротьби зі шкідниками, але основну масу сірковуглецю витрачають для одержання віскозного шовку — штучного волокна, яке добувають обробкою целюлози спочатку їдким натром, а потім сірковуглецем. При цьому утворюється розчинний у воді ксантогенат целюлози. Концентрований розчин дуже густий, тому його продавлюють крізь отвори (фільтри) у розчин солі, який містить певну кількість сульфатної кислоти. Сульфатна кислота розкладає цю сполуку з виділенням целюлози у вигляді тонких блискучих, як шовк, ниток.

Сірковуглець  $\text{CS}_2$  використовують також для добування чотирихлористого вуглецю  $\text{CCl}_4$ :



**Сполуки з галогенами.** Вуглець з усіма галогенами утворює тетрагалогеніди  $\text{CG}_4$ , найважливішим серед яких є *чотирихлористий вуглець*  $\text{CCl}_4$ . Це безбарвна негорюча рідина ( $t_{\text{кип}} = 77$  <sup>0</sup>С). У воді він практично не розчиняється і не взаємодіє ні з водою, ні з основами, ні з кислотами.

Застосовується  $\text{CCl}_4$  надзвичайно широко як дуже добрий розчинник органічних речовин, його негорючість іноді використовують для гасіння пожеж.

Іншими важливими сполуками вуглецю з галогенами є фреони  $\text{CF}_4$  та  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Вони мають значну теплоту випаровування за низької температури кипіння і застосовуються як робочі речовини холодильних машин. Їх використовують також у виробництві дезодорантів.

Фреони дуже стійкі і надзвичайно важко руйнуються. Вони окиснюються лише озоном і один із поглядів щодо зменшення товщини озонового шару Землі пов'язує

витрати озону з перебігом процесу руйнування фреонів, яких останнім часом потрапляє в атмосферу дуже багато.

## Силіцій.

### Загальна характеристика

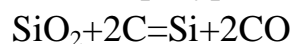
Силіцій — найближчий аналог вуглецю у IV групі періодичної системи. За своїм поширенням у земній корі він поступається тільки кисню. Сполуки силіцію складають мінеральну основу Землі й відіграють у ній роль, подібну до тієї, яку відіграють сполуки вуглецю в розвитку життя. Такі сполуки силіцію, як пісок і каолін, з незапам'ятних часів застосовували у скловарінні та гончарному виробництві.

### Поширення у природі

Вміст силіцію в земній корі становить 27,6% (мас.). Трапляється він лише у зв'язаному стані. Найпоширенішою сполукою силіцію у природі є *кремнезем*  $\text{SiO}_2$ . Йому відповідають звичайний річковий *пісок*, *кварц*, *кремій*, іноді трапляються напівкоштовні *моріон*, *цитрин*, *аметист*, *агат*, яшма, які забарвлені оксидами різних металів. Значно більша частина  $\text{SiO}_2$  (близько 43% (мас.) земної кори) хімічно з'язана у вигляді силікатів та алюмосилікатів — *каоліну*, різних глин і гірських порід, найчастіше гранітів. Останні є природньою сумішшю кварцу, слюди і польових шпатів. Загалом земна кора більш ніж наполовину складається із  $\text{SiO}_2$ .

### Проста речовина

**Добування.** У промисловості технічний силіцій добувають відновленням  $\text{SiO}_2$  вуглецем (коксом) в електропечах за температури 1500-1750<sup>0</sup>С:



**Фізичні властивості.** Елементарний силіцій — кристалічна непрозора речовина з гранецентрованою кубічною алмазоподібною кристалічною ґраткою.

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

Силіцій — типовий напівпровідник із шириною забороненої зони 1,08 еВ.

Природний силіцій складається з трьох нуклідів:  $^{28}\text{Si}$  (92,27%),  $^{29}\text{Si}$  (4,68%),  $^{30}\text{Si}$  (3,05%).

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

Силіцій — один з найменш електронегативних елементів серед усіх неметалів. Його електронегативність становить всього 1,8, і за цією характеристикою він наближається до деяких металів.

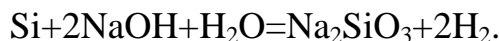
На валентних підрівнях атома силіцію перебуває стільки само електронів, скільки їх є в атомі карбону, але його електронна конфігурація відрізняється появою вакантного  $3d$ -підрівня, що зумовлює істотні відміни в поведінці цих елементів. Так, для  $p$ -

орбіталей силіцію зовсім не характерна участь в утворенні  $\pi$ -зв'язків, а отже, кратних зв'язку валентних електронів атома силіцію з ядром значно менша, ніж у атомі карбону, тому зв'язок Si—Si набагато слабкіший, ніж у зв'язок C—C.

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



і легко розчиняється навіть у розбавлених розчинах сильних лугів:



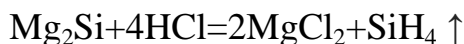
Аморфний силіцій за звичайних умов безпосередньо взаємодіє лише із фтором, у разі нагрівання до температури 400-600<sup>0</sup>С — з киснем, хлором, бромом і сіркою, а за дуже високої температури — з азотом і вуглецем. Під час розчинення у розплавлених металах він може утворювати з ними хімічні сполуки (*силіциди*).

### Сполуки

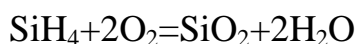
**Сполуки з металом.** З деякими металами силіцій може утворювати бінарні сполуки. В разі розчинення у розплавах він взаємодіє з Li, Ca, Mg, Fe, Pt, Bi та деякими іншими з утворенням силіцидів, наприклад:  $\text{Li}_3\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

**Сполуки з воднем.** З воднем силіцій безпосередньо не реагує.

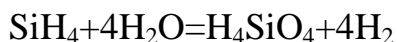
Водночас водневих сполук силіцію, які називають силанами, відомо досить багато. Їх добувають непрямыми способами – взаємодією силіцидів металів з розбавленими розчинами кислот:



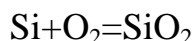
Силани — це леткі отруйні речовини. Їхні відновні властивості порівняно з вуглеводнями виражені набагато сильніше внаслідок слабкості зв'язків Si-Si та Si-H, тому на повітрі силани самозаймаються (вибухають) з виділенням великої кількості теплоти:



а у воді швидко гідролізують:



**Сполуки з киснем.** З киснем силіцій енергійно взаємодіє в разі нагрівання з утворенням силіцій(IV) оксиду  $\text{SiO}_2$ :



Природний силіцій(IV) оксид  $\text{SiO}_2$  трапляється у двох формах: кристалічній (кварц) та аморфній. Кристалічний  $\text{SiO}_2$  існує в кількох мофіфікаціях, які взаємно перетворюються одна на одну.

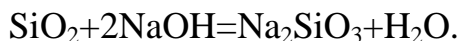
Звичайною формою  $\text{SiO}_2$  є  $\alpha$ -кварц. Кварц, тридиміт і кристобаліт здатні взаємно перетворюватись, але ці перетворення дуже сповільнені. Тому тридиміт і кристобаліт, незважаючи на свою термодинамічну нестабільність, можуть як завгодно довго зберігатися за кімнатної температури й існувати у вигляді самостійних мінералів.

За звичайних умов полімерний  $\text{SiO}_2$  майже не розчиняється у воді, а у воді, нагрітій під тиском до температури понад  $100^\circ\text{C}$ , кварц має порівняно велику розчинність, що використовують для вирощування його штучних монокристалів.

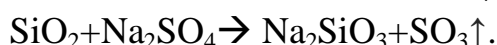
Відносно кислот  $\text{SiO}_2$  дуже стійкий. Він розчиняється тільки у плавиковій кислоті внаслідок утворення леткого  $\text{SiF}_4$ .



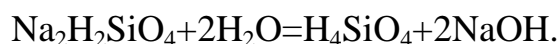
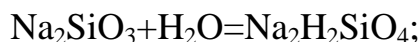
У розчинах лугів  $\text{SiO}_2$  розчиняється повільно, а з їхніми розплавами реагує досить швидко з утворенням силікатів:



Силіцій(IV) оксид  $\text{SiO}_2$  з повним правом можна вважати ангідридом силікатної кислоти. Як дуже малолетка сполука, він витісняє інші ангідриди кислот у разі сплавлення із солями. Цю здатність  $\text{SiO}_2$  використовують, наприклад, у скловарінні:



Силікатна кислота є слабкою, її розчинна частина дисоціює дуже мало ( $K_1 = 1 \cdot 10^{-10}$ ). Водні розчини натрій силікату внаслідок гідролізу мають дуже лужну реакцію і велику в'язкість за рахунок утворення полімерних форм *ортосилікатної кислоти (силікатний клей)*:

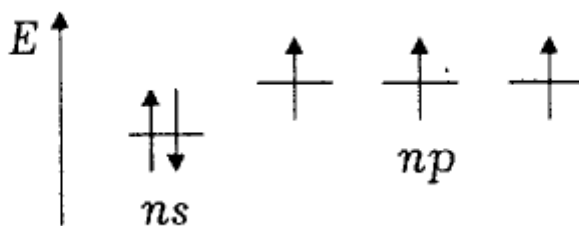


**Сполуки з галогенами.** З галогенами силіцій утворює найпростіші сполуки типу  $\text{SiX}_4$ . Зі фтором він взаємодіє за звичайних умов з утворенням стійкого газоподібного силіцій фториду  $\text{SiF}_4$ . З іншими галогенами реагує лише під час нагрівання. Сполуки  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{SiBr}_4$  — рідини, а  $\text{SiI}_4$  — тверда речовина.

### ***p*-елементи V групи.**

#### **Загальна характеристика *p*-елементів V групи**

До *p*-елементів V групи належать азот N, фосфор P, арсен As, стибій Sb і бісмут Ві, причому азот і фосфор є типовими елементами, а решта — утворюють підгрупу арсену. Електронна конфігурація валентних підрівнів елементів в основному стані  $ns^2np^3$ . Її можна подати схемою



На останньому енергетичному рівні атоми елементів цієї підгрупи мають по три одноелектронні орбіталі, які можуть утворювати три ковалентні зв'язки. Водночас у зв'язуванні можуть брати участь двоелектронна орбіталь, а в разі елементів, розміщених після азоту, — також вільні *nd*-орбіталі. Так, азот здатний утворювати

четвертий ковалентний зв'язок за донорно- акцепторним механізмом з використанням своєї неподіленої пари електронів.

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

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

У силу цих причин для арсену приблизно однаково характерні ступені окиснення +3 та +5, для стибію частіше трапляється ступінь окиснення +3 (поряд з певним поширенням сполук стибію(V)). Для бісмуту найхарактернішим є ступінь окиснення +3, тоді як сполуки бісмуту(V) малочисельні. належать до сильних окисників та легко перетворюються на сполуки бісмуту(III).

## Азот.

### Загальна характеристика

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

Завдяки високій електронегативності азот утворює численні сполуки, в яких має ступені окиснення -3, -2, -1.

У разі сполучення з більш електронегативними елементами (фтор, кисень) ступені окиснення азоту становлять +1, +2, +3, +4, +5. До таких найважливіших сполук азоту належать його кисневмісні сполуки — оксиди, кислоти, солі.

### Поширення в природі

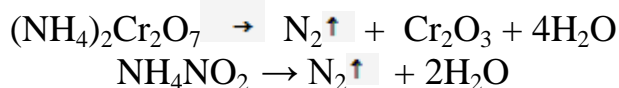
Азот входить до складу білків тваринного та рослинного походження. З мінералів технічне значення мають нітрати натрію, калію, кальцію (*чилійська селітра*  $\text{NaNO}_3$ , *індійська селітра*  $\text{KNO}_3$ , *норвезька селітра*  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).

### Проста речовина.

#### Добування.

У промисловості азот добувають у великих кількостях фракційною дистиляцією скрапленого повітря. При цьому насамперед відганяються найлегкіші речовини — азот ( $t_{\text{кип}} -195,8$  °C) та інертні газы. Від домішок кисню (декілька відсотків) азот очищають хімічно, пропускаючи його крізь систему з розжареною металічною міддю, де практично весь кисень зв'язується в оксид  $\text{CuO}$ . До споживачів азот надходить у чорних сталевих балонах під тиском 150 МПа.

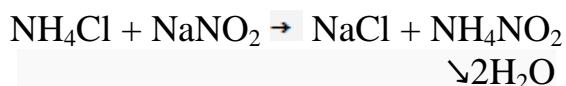
У лабораторії невеликі кількості азоту добувають термічним розкладом амонійних солей, що містять в аніоні елемент-окисник:



Замість  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  можна використовувати суміш концентрованих розчинів хлориду амонію та нітриту натрію:







Азот одержують також пропусканням аміаку крізь нагрітий оксид міді(II):



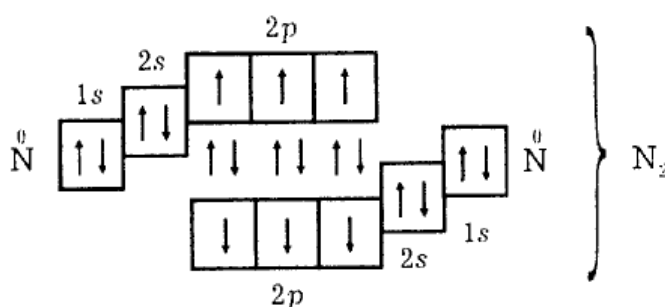
Азот високого ступеня чистоти добувають термічним розкладом азидів активних металів:



**Фізичні властивості.** Азот – це безбарвний газ, що має низькі температури плавлення (-210 °C) і кипіння (-195,8 °C), без запаху, погано розчиняється у воді (за нормальних умов у 100 об'ємах води – 2,35 об'єму азоту).

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

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

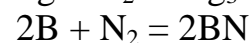
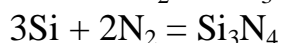
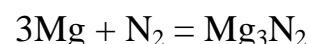


Утворення молекули N<sub>2</sub> супроводжується виділенням значної кількості теплоти (940 кДж/моль), тому ця молекула дуже стійка й для її руйнування необхідні значні витрати енергії.

Найміцнішим (510 кДж/моль) є перший зі зв'язків у молекулі N<sub>2</sub>, який розривається. Саме це перешкоджає руйнуванню потрійного зв'язку N≡N.

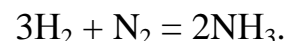
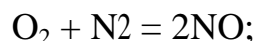
### Хімічні властивості.

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



Внаслідок високої термічної стійкості азоту він не горить і не підтримує горіння, проте в його середовищі горить магній. Це пояснюється тим, що в разі утворення нітриду під час взаємодії азоту з магнієм енергії виділяється більше, ніж необхідно для розриву зв'язку N-N у молекулі N<sub>2</sub>.

Азот окиснюється фтором. Внаслідок екзотермічної реакції між простими речовинами утворюється фторид азоту NF<sub>3</sub>, в якому азот має ступінь окиснення +3. За високих температур, тиску та наявності каталізаторів азот взаємодіє з воднем, киснем, вуглецем та іншими елементами, наприклад:

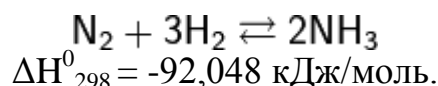


Азот у своїх сполуках може мати ступені окиснення -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5.

Класифікація основних типів неорганічних сполук азоту за ступенями його окиснення подана наведеною нижче схемою:

+5	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , HNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub>
+4	NO <sub>2</sub>
+3	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , NaNO <sub>2</sub> , NF <sub>3</sub>
+2	NO
+1	N <sub>2</sub> O
0	N <sub>2</sub>
-1	NH <sub>2</sub> OH
-2	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
-3	NH <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> N, BN, NH <sub>4</sub> (OH)

**Аміак.** Основною вихідною речовиною для промислового одержання сполук азоту є азот повітря. Його переведення у зв'язаний стан реалізують переважно синтезом аміаку:



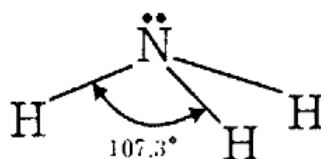
Реакція синтезу аміаку є екзотермічною, а її перебіг супроводжується зменшенням ентропії, тому зміщенню рівноваги у бік утворення кінцевого продукту сприяють підвищення тиску в системі та зниження температури.

У лабораторії зазвичай використовують 25%-й розчин NH<sub>3</sub> або рідкий аміак, який постачають у сталевих балонах. Невеликі кількості аміаку добувають із солей амонію:



За звичайних умов аміак NH<sub>3</sub> – безбарвний, легший за повітря газ із задушливим запахом (t<sub>пл</sub> = -80 °С, t<sub>кип</sub> = -33,4 °С). Аміак досить токсичний, подразнює слизові оболонки, а гостре отруєння призводить до ураження очей і легень.

Молекула NH<sub>3</sub> має структуру трикутної піраміди з атомом азоту у вершині (sp<sup>3</sup>-гібридизований стан атома азоту):



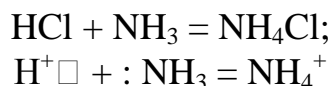
Молекула NH<sub>3</sub> – яскраво виражений донор електронної пари. Полярність зв'язку N-H зумовлює наявність між молекулами NH<sub>3</sub> водневого зв'язку. Температури плавлення і кипіння аміаку досить високі.

Для аміаку характерними є реакції приєднання, заміщення та окиснення.

У реакціях приєднання в утворенні зв'язків бере участь активна просторова напрямлена орбіталь атома азоту, яка має неподілену пару електронів.

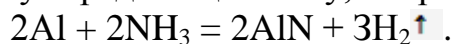
За розчинністю у воді NH<sub>3</sub> перевершує будь-який інший газ: 1 об'єм води за температури 0 °С вбирає 1200 об'ємів газоподібного NH<sub>3</sub>, а за температури 20 °С - 700 об'ємів. Це зумовлено утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків.

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



Сам іон NH<sub>4</sub><sup>+</sup> та більшість солей амонію безбарвні.

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



Такі реакції є зручним методом добування нітридів металів.

У разі заміщення в молекулі  $NH_3$  тільки одного атома водню на атом металу утворюються *дигідронітриди*, або *аміди*. Наприклад, під час пропускання сухого аміаку над розплавленим металічним натрієм утворюється безбарвний кристалічний амід натрію:

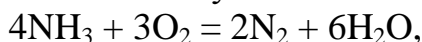


При цьому водень аміаку знижує свій ступінь окиснення, й аміак відіграє роль окисника.

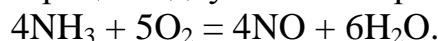
У разі заміщення на атоми металу двох атомів водню молекули аміаку утворюються *гідронітриди*, або *іміди*. Прикладом може бути взаємодія сухого аміаку з розплавленим літієм:



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



а за наявності каталізаторів процес відбувається за реакцією



Солі амонію стійкі за звичайних умов, але під час нагрівання розкладаються. Якщо аніон кислоти має сильну окиснювальну здатність, то відбувається окиснення амонійного азоту солі, наприклад:



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

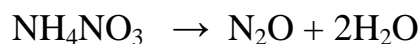


У разі термічного розкладу амонійних солей летких кислот продукти реакції разом переміщуються від зони нагрівання і на охолоджених поверхнях знову реагують між собою з утворенням вихідної солі. Так поведуться, зокрема, галогеніди амонію:

Охолодження



**Оксид азоту(I).** Оксид азоту(I)  $N_2O$  добувають термічним розкладом нітрату амонію:



За нормальних умов оксид азоту(I)  $N_2O$  – це безбарвний газ ( $t_{пл.} = -91,0^\circ C$ ,  $t_{кип.} = -88,5^\circ C$ ) зі слабким приємним запахом.

Він має наркотичні властивості, здатний послаблювати рольові відчуття. На цьому ґрунтувалось використання його сумішей з повітрям для наркозу під час проведення хірургічних операцій. Часом його називають звеселяючим газом.

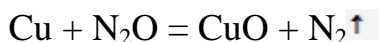
Оксид азоту(I) у дуже малих кількостях завжди міститься в повітрі.

Молекула  $N_2O$  лінійна, що вказує на *sp*-гібридизований стан орбіталей центрального атома азоту, слабополярна.

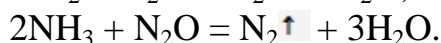
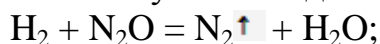
За температури понад  $500\text{ }^\circ\text{C}$   $N_2O$  розкладається на прості речовини:



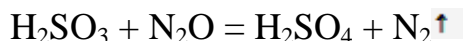
Саме тому оксид азоту(I) підтримує горіння вуглецевмісних матеріалів (тліюча скіпка спалахує в середовищі цього оксиду, який, розкладаючись, дає більше кисню, ніж його міститься у повітрі). Він окиснює метали, фосфор, вуглець, сірку, органічні сполуки та багато інших речовин і відновлюється до вільного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



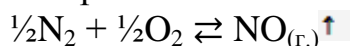
Суміші  $N_2O$  з воднем або аміаком вибухають під час нагрівання:



Оксид азоту(I) здатний окиснювати речовини також у водному розчині, наприклад:

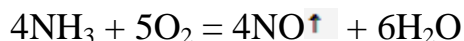


**Оксид азоту(II).** На відміну від інших оксидів азоту оксид азоту(II)  $NO$  може утворюватись під час взаємодії простих речовин:



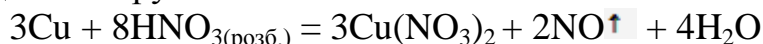
Ця реакція ендотермічна ( $\Delta H_{298}^0 = 90,3$  кДж/моль), але супроводжується невеликим зростанням ентропії ( $\Delta S_{298}^0 = 8,7$  Дж/К), тому лише за високої температури ентропійний фактор починає відчутно впливати на перебіг прямої реакції. Через це  $NO$  завжди утворюється в атмосфері під час грозових розрядів.

У промисловості великі кількості оксиду азоту(II) добувають каталітичним окисненням аміаку:



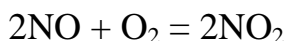
Далі з нього виробляють азотну кислоту.

У лабораторії  $NO$  найчастіше отримують за реакцією між розбавленим розчином нітратної кислоти і мідними стружками:

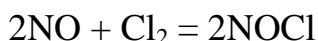


Оксид азоту(II) – безбарвний газ без запаху, він погано розчиняється у воді. З водою  $NO$  не реагує і належить до несолеотворних оксидів.

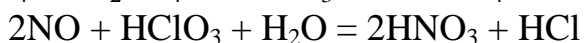
Оксид азоту(II) – ефективний відновник. На повітрі він швидко окиснюється киснем:



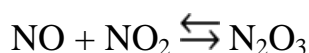
Він легко окиснюється також галогенами. Найпоширенішим є *хлористий нітрозил*  $NOCl$  – отруйний бурий газ:



Сильними окисниками  $NO$  окиснюється до нітратної кислоти:

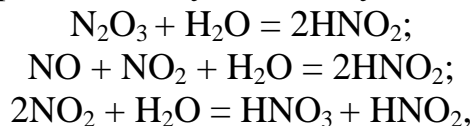


**Оксид азоту(III) та нітратна кислота.** Оксид азоту(III)  $N_2O_3$  утворюється в разі сумісної конденсації в умовах охолодження еквімолярних кількостей оксидів азоту(II) та азоту(IV).

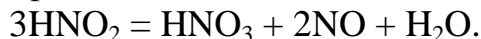


Рідкий  $N_2O_3$  має інтенсивно синій колір, він твердне за температури  $-102\text{ }^\circ\text{C}$  з утворенням кристалів світло-синього забарвлення. Тільки у твердому стані він повністю складається з молекул  $N_2O_3$ .

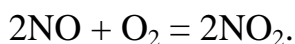
Оксид азоту(III)  $N_2O_3$  – ангідрид нестійкої одноосновної *нітратної кислоти* ( $K = 4 \cdot 10^{-4}$ ). Під час його розчинення у воді відбувається реакція:



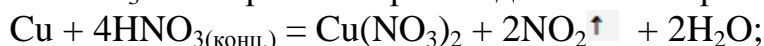
а сама вона може диспропорціювати:



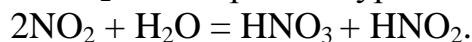
**Оксид азоту(IV).** Оксид азоту(IV)  $NO_2$  у промисловості одержують окисненням  $NO$  киснем повітря:



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



За температури понад  $21\text{ }^\circ\text{C}$   $NO_2$  – це червоно-бурий отруйний газ.



Аналогічно він взаємодіє з лугами:



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



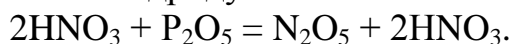
За підвищених температур  $NO_2$  розкладається:



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



**Оксид азоту(V).** Оксид азоту(V)  $N_2O_5$  утворюється в разі зневоднення нітратної кислоти за допомогою фосфорного ангідриду:

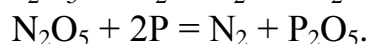
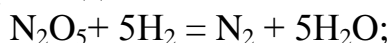


У твердому стані  $N_2O_5$  є іонною сполукою і має структуру, утворену іонами  $NO_2^+$  і  $NO_3^-$ . Кристали  $N_2O_5$  легко сублимуються ( $t_{\text{субл}} = 32\text{ }^\circ\text{C}$ ), причому випаровуються молекули.

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



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



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



*Добування нітратної кислоти.* У промисловості нітратну кислоту добувають, використовуючи як вихідну сировину аміак. В основі цього процесу лежать наведені нижче реакції.

1. Контактне окиснення аміаку до оксиду азоту(II):



Цей процес проводять за підвищеної температури (800 °С) та наявності каталізатора, який селективно прискорює реакції.

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

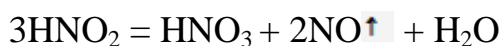


За температур нижчих від 150 °С рівновага цієї реакції практично повністю зміщена в бік утворення NO<sub>2</sub>. Вищі температури спричиняють зміщення рівноваги вліво, а за температури понад 800 °С окиснення NO до NO<sub>2</sub> практично не відбувається.

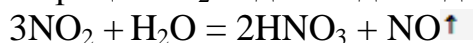
3. Абсорбція (вбирання) NO<sub>2</sub> водою. Цей процес є кінцевою стадією виробництва розбавленого розчину азотної кислоти. Оксид азоту(IV) та його *димер* реагують з водою:



Нітратна(+3) кислота, яка також утворюється, за умов процесу нестійка і розкладається:

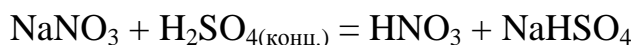


Отже, сумарне рівняння абсорбції NO<sub>2</sub> водою відповідає рівнянню:

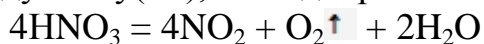


Оксид азоту(II) NO повторно спрямовують на другу стадію процесу виробництва нітратної кислоти.

У лабораторії HNO<sub>3</sub> одержують нагріванням нітрату натрію з концентрованою сульфатною кислотою:



*Властивості нітратної кислоти.* За звичайних умов безводна нітратна кислота — безбарвна рідина (t<sub>пл</sub> = -41,6 °С, t<sub>кип</sub> = 82,6 °С, густина 1,5 г/см<sup>3</sup>), яка під час охолодження нижче температури плавлення перетворюється на прозору кристалічну масу. Концентрована HNO<sub>3</sub> зазвичай має буре забарвлення внаслідок поступового її розкладання з утворенням оксиду азоту(IV), який добре в ній розчиняється:

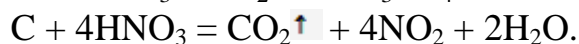
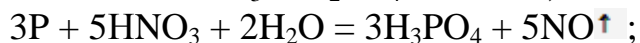
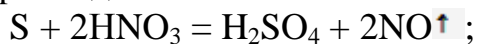


Нітратна кислота необмежено розчиняється у воді. У водному розчині вона є *сильною одноосновною кислотою*:

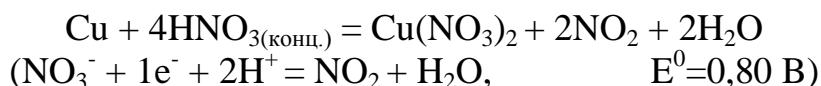


Їй властиві риси, характерні для сильних кислот.

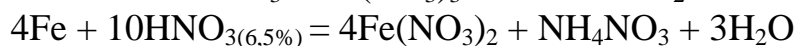
Нітратна кислота — сильний окисник, вона здатна окиснювати більшість металів і неметалів. Останні, як правило, набувають у продуктах окиснення своїх вищих ступенів окиснення, наприклад:



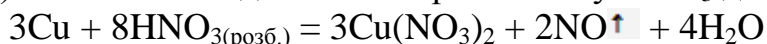
У концентрованих розчинах HNO<sub>3</sub> головним продуктом її відновлення є NO<sub>2</sub>, наприклад:



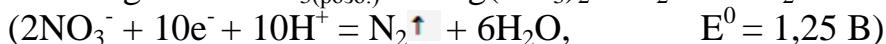
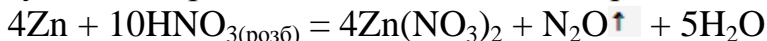
Чим більш розбавлена нітратна кислота, тим глибше вона відновлюється:



Глибина відновлення розбавленого розчину  $\text{HNO}_3$  зростає в міру підвищення активності металу. Малоактивні метали (їм відповідають додатні стандартні електродні потенціали) найчастіше відновлюють розбавлену  $\text{HNO}_3$  до  $\text{NO}$ , наприклад:



Активні метали (їм відповідають від'ємні стандартні електродні потенціали) відновлюють розбавлену  $\text{HNO}_3$  переважно до  $\text{N}_2\text{O}$  та  $\text{N}_2$ , наприклад:



Дуже розбавлена  $\text{HNO}_3$  найчастіше відновлюється активними металами до найнижчого ступеня окиснення азоту:



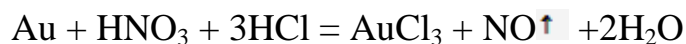
Надзвичайно високу окиснювальну здатність має суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот (царська горілка), що пояснюють дією атомарного хлору, який утворюється як під час окиснення хлоридної кислоти нітратною:



Так і в разі розкладання продукту реакції – хлористого нітрозилу:



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



**Солі нітратної кислоти.** Нітрати зазвичай добувають взаємодією нітратної к-ти з металами, оксидами, гідроксидами або карбонатами. Вони добре розчиняються у воді.

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

Нітрати більшості інших металів, які в ряду електрохімічних потенціалів між магнієм і купрумом, розкладаються з утворенням оксиду металу, нітроген(IV)оксиду та кисню.

Солі неактивних металів, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені після купруму, розкладаються з утворенням вільного металу нітроген(IV)оксиду і кисню.

**Застосування.** Широко застосовують у промисловості солі амонію. Так, поширеним азотним добривом є нітрат амонію (аміачна селітра). У великих кількостях, як ефективне добриво застосовують сульфат амонію, солі нітратної к-ти, розчинні азотно-фосфорні добрива – амофоси. Як цінне безбаластне азотне добриво використовують карбамід (сечовину), яка містить до 46% азоту ( $\text{NH}_4\text{CONH}_2$ ).

## Фосфор.

### Загальна характеристика.

Фосфор є другим типовим *p*-елементом V групи і належить до неметалів. За числом валентних електронів на останньому енергетичному рівні ( $3s^2 3p^3$ ) атом фосфору є аналогом азоту, але відрізняється від останнього наявністю *3d*-підрівня.

### **Поширення у природі.**

На відміну від азоту, фосфор трапляється у природі лише у вигляді сполук(фосфатів). До найголовніших його мінералів належать *апатит*  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$  (*X* – F, OH, Cl), *фосфорит*  $Ca_3(PO_4)_2$ , *суперфосфат*  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \cdot CaSO_4$ , *подвійний суперфосфат*  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ .

Так, мінеральною основою кісток людини є *гідроксилапатит*  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ , а зубів – твердіший *фторапатит*  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ .

### **Проста речовина.**

#### **Добування.**

Назва *фосфор*(від грец. – світло і несучи) тобто речовина, яка має світитися в темряві.

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



#### **Фізичні властивості.**

Фосфор утворює кілька алотропних модифікацій.

У разі конденсації пари фосфору утворюється була модифікація фосфору(білий фосфор) яка має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої розміщені молекули  $P_4$ , що мають структуру правильного тетраедра(вал. кут  $60^\circ$ ). Це прозора, м'яка(воскоподібна) речовина. Білий фосфор легкоплавкий, леткий і добре розчиняється у неполярних органічних розчинниках, наприклад у сірковуглеці, бензолі, ефірі. У воді він практично не розчиняється, тому його зберігають під шаром води. Він енергійно взаємодіє з киснем, галогенами, сіркою та металами, надзвичайно легко займається. Взагалі білий фосфор можна підпалити доторкнувшись до нього пробіркою з гарячою водою. Окиснення фосфору на повітрі супроводжується його нагріванням та світінням, а горіння – розбризкуванням. Бризки фосфору, що горить, спричиняють надзвичайно тяжкі опіки.

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

У разі тривалого зберігання білий фосфор дуже повільно переходить у червону модифікацію(червоний фосфор). Цей екзотермічний процес прискорюється нагріванням. Практично червоний фосфор добувають нагріванням білого фосфору за температури  $280-340^\circ C$  у закритій посудині. Він має полімерну будову, порошкоподібний. Червоний фосфор окиснюється важче, ніж білий, не світиться у темряві і самозаймається лише за температури понад  $250^\circ C$ .

У разі сильного нагрівання червоний фосфор без плавлення випаровується, а під час конденсації утворюється білий фосфор.

Червоний фосфор порівняно з булим, менш токсичний.

Під час нагрівання білого фосфору за температури  $200^\circ C$  і тиску  $1,2 \cdot 10^4$  Мпа він перетворюється на *чорний фосфор*.

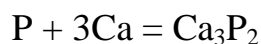
Чорний фосфор є найстійкішою модифікацією фосфору. За зовнішнім виглядом і властивостями він нагадує графіт, жирний на дотик, легко поділяється на лусочки.



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

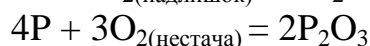
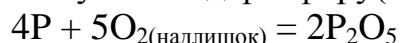
**Хімічні властивості.** Алотропні модифікації фосфору мають різну реакційну здатність. Найактивнішим серед них є білий фосфор.

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

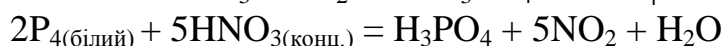
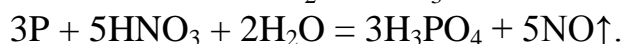
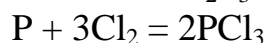


Білий фосфор швидко окиснюється на повітрі, навіть за низьких температур, що зумовлює його світіння у темряві (*хемілюмінесценція*). Механізм цього процесу цілком ще не з'ясовано. Можливо світіння пов'язане з повільним окисненням фосфору.

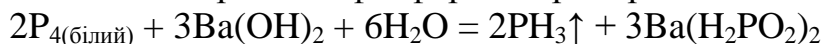
Під час горіння за умов нестачі кисню переважно утворюється оксид фосфору(III), а за умови його надлишку – оксид фосфору(V):



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

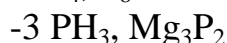
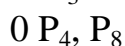
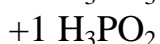
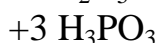
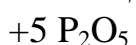


У сполуках лугів під час нагрівання фосфор диспропорціює:



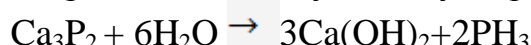
### Сполуки.

Класифікація основних типів неорганічних сполук фосфору за ступенями його окиснення подана наведеною нижче схемою:

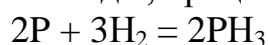


### Фосфіди, фосфін.

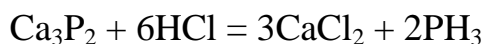
З активними металами фосфор, подібно до азоту, утворює стехіометричні солеподібні *фосфіди*. Вони легко розкладаються у воді з утворенням фосфіну:



З воднем фосфор практично не взаємодіє, процес



відбувається надзвичайно повільно.

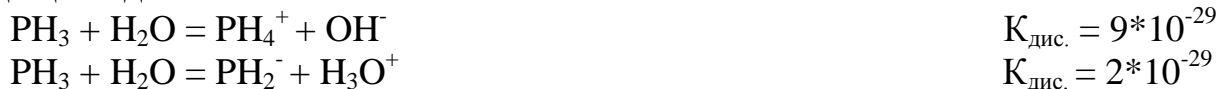


Фосфін утворюється також під час нагрівання білого фосфору з концентрованим розчином луку.

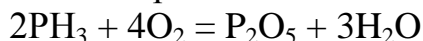
Фосфін  $PH_3$  – безбарвний, надзвичайно отруйний газ із запахом гнилої риби. Молекулу фосфіну можна розглядати як аналог молекули аміаку. Вона також має форму тригональної піраміди з атомом фосфору у вершині.

$\text{PH}_3$  є незрівнянно слабкішим донором електронної пари порівняно з  $\text{NH}_3$  і, відповідно, фосфін має дуже слабкі основні властивості. Так як неподільна пара електронів розміщена на сферичній АО, а в  $\text{NH}_3$  – на гібридизованій.

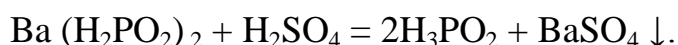
У воді фосфін розчиняється добре, хоча з нею практично не взаємодіє, ступінь дисоціації надзвичайно малий:



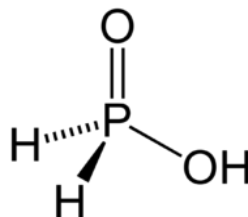
Фосфін є сильним відновником. У повітрі він займається за температури  $150^\circ\text{C}$  і згорає з утворенням продуктів повного згоряння:



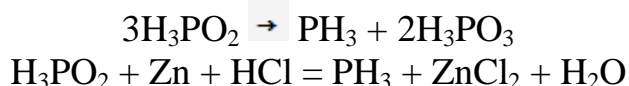
**Фосфорна(+1) кислота.** Під дією лугів на білий фосфор разом з фосфіном утворюються також солі *фосфорної(+1) кислоти(гіпофосфіти)*. Кислоту добувають витісненням із її солей:



Фосфорна(+1) кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$  виділена у вільному стані. За звичайних умов вона є безбарвною кристалічною речовиною, яка добре розчиняється у воді. В ній реалізується  $sp^3$ -гібридизований стан атома фосфору.



У разі нагрівання можливе диспропорціонування за схемою:



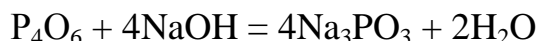
Ангідрид цієї кислоти не існує.

**Оксид фосфору(III) та фосфорна(+3) кислота.** Оксид фосфору(III)  $\text{P}_2\text{O}_3$  утворюється внаслідок горіння фосфору за нестачі кисню.

Визначенням молекулярної маси звичайної форми оксиду фосфору(III) у газоподібному стані та в розчинах встановлено його формулу  $\text{P}_4\text{O}_6$ . Ця форма ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ) легкоплавка, дуже токсична, незначною мірою розчиняється у сірковуглеці. За звичайних умов, чиста фосфориста кислота існує у вигляді безбарвних, гігроскопічних, добре розчинних у воді кристалів, які розпливаються у повітрі. Будова її молекули відповідає викривленому тетраедру з атомом фосфору в центрі. Валентні орбіталі атома кристалоутворювача перебувають у стані  $sp^3$ -гібридизації.

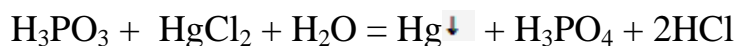


Солі фосфорної(+3) кислоти утворюються внаслідок взаємодії самої кислоти або оксиду фосфору(III) з лугами.

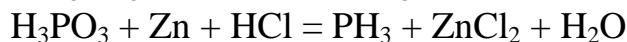
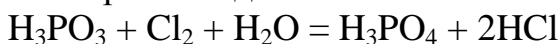


Фосфорна(+3) кислота та її солі – сильні відновники, хоча й поступаються відновним сполукам фосфору(I).

Сполуки фосфору(III) здатні відновлювати малоактивні метали з розчинів їхніх солей.



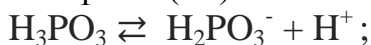
Вони легко окиснюються хлорною водою:



Під час нагрівання безводної кислоти або її концентрованих розчинів відбувається реакція диспропорціювання:



Фосфатна(+3) кислота є слабкою двоосновною кислотою:



$$K = 10^{-3}$$



$$K = 10^{-7}$$

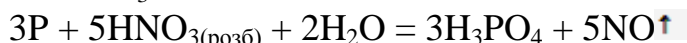
### Оксид фосфору(V) та фосфорна(+5) кислота.

Оксид фосфору(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  є продуктом згоряння фосфору у повітрі за надлишком кисню. У паровій фазі цей оксид має склад  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

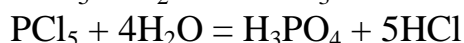
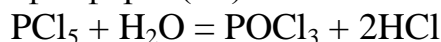
Оксид фосфору(V) – це білий порошок, який енергійно реагує з водою.

Оксид фосфору(V) – надзвичайно гігроскопічна речовина. Він енергійно реагує з водою з виділенням великої кількості теплоти, при чому часто може відбирати з інших сполук хімічно зв'язану воду, тому його часто використовують для осушування газів і рідин.

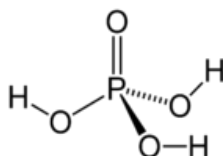
У лабораторних умовах фосфорну(+5) кислоту можна добувати окисненням фосфору 30%-м розчином  $\text{HNO}_3$ :



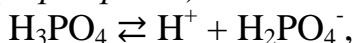
Фосфорна(+5) кислота утворюється внаслідок гідролізу її галоген-ангідридів. В разі обробки  $\text{PCl}_5$  невеликою кількістю води утворюється переважно оксохлорид фосфору(V), а надлишком води – фосфорна(+5) кислота:



За звичайних умов індивідуальна  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – безбарвна кристалічна речовина, яка необмежено змішується з водою. У твердій кислоті та її концентрованих розчинах утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки, тому такі розчини мають велику в'язкість.



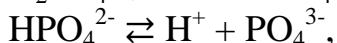
У водному розчині  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – триосновна кислота середньої сили, вона утворює середні солі(*ортофосфати*, або просто *фосфати*), а також кислі солі(*гідро-* і *дигідрофосфати*):



$$K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3};$$



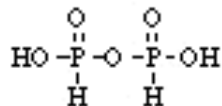
$$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8};$$



$$K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}.$$

**Метафосфатна кислота** у безводному стані – безбарвна склоподібна маса, надзвичайно отруйна, є сильним електролітом.

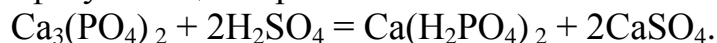
**$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ .** За звичайних умов є білою кристалічною речовиною. Дуже добре розчиняється у воді.



### Застосування.

Головним і найбільш великотоннажним напрямом використання фосфорної кислоти та її солей є виробництво фосфорних мінеральних добрив.

Основою *простого суперфосфату* є розчинний дигідрофосфат кальцію, який добувають обробкою фосфату кальцію сірчаною кислотою:



Більший вміст оксиду(V) має *подвійний суперфосфат* (містить 40% засвоєного  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), який добувають за реакцією



Виробляють також *преципітат* – фосфорне добриво на основі гідрофосфату кальцію.

Амофос є сумішшю гідро- та дигідрофосфатів амонію, які одержують взаємодією аміаку з фосфорною кислотою.

### Арсен, стибій, бісмут.

#### Загальна характеристика.

Арсен As, стибій Sb, бісмут Ві належать до елементів підгрупи арсену.

На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщуються по 5 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів в основному стані:  $ns^2np^3$ . Головна їх відмінність від типових елементів V групи – азоту і фосфору – полягає в наявності в їхніх атомах заповненого  $(n-1)d^{10}$  – підрівня, а у бісмута, якому в ПС передують лантаніди, – також і  $(n-2)f^{14}$  – підрівня, що значно впливає на властивості елементів.

У сполуках атоми елементів підгрупи арсену здатні набувати ступеня окиснення від -3 до +5. Як було зазначено вище, найхарактернішими ступенями окиснення для арсену є +3, +5, для стибію +3 (хоча досить поширені також сполуки зі ступенем окиснення +5), для бісмуту +3.

#### Поширення в природі.

Арсен у природі трапляється переважно у вигляді сульфідів (*аурипігмент*  $\text{As}_2\text{S}_3$ , *реальгар*  $\text{As}_4\text{S}_4$ ).

Найпоширенішим мінералом стибію є *антимоніт*  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , *валентиніт*  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , *сервантит*  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

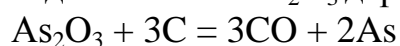
Бісмут у природі трапляється як у самородному стані (з домішками інших елементів), так і у вигляді мінералів, серед яких найважливішим є *бісмутувий блиск* (бісмутиніт)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , *бісмут*  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

#### Прості речовини.

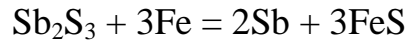
##### Добування.

Вихідною сировиною для добування арсену та його сполук є оксид арсену(III)  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

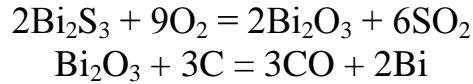
Просту речовину добувають відновленням  $\text{As}_2\text{O}_3$  деревним вугіллям або коксом:



Стибій у промисловості добувають переважно пірометалургійними способами. Сировиною для осаджувального виплавляння зазвичай слугує сульфідний концентрат, з якого стибій витискується залізом за температур 1300-1400°C:



Процеси добування бісмуту з його природних сполук ґрунтуються на таких реакціях:



### Фізичні властивості.

Арсен має декілька алотропних модифікацій. У разі швидкої конденсації пари арсену на поверхні, яка охолоджується скапленим повітрям утворюється його неметалічна модифікація – так званий *жовтий арсен*  $\text{As}_4$  – прозорі м'які кристали. Жовтий арсен розчиняється у сірковуглеці. Проте він значно менш стійкий ніж білий фосфор, і під дією світла або слабкого нагрівання легко переходить у металічну модифікацію – *сірий арсен*. Останній на відміну від першого характеризується металічною електропровідністю.

Під час сублімації арсену в струмені водню утворюється *чорний арсен* щільністю  $4,7 \text{ г/см}^3$ . Він стійкий, не окиснюється на повітрі, за температури понад  $270^\circ\text{C}$  переходить в сірий арсен.

Стибій утворює одну кристалічну модифікацію сріблястого кольору, яка є стійкою за звичайних умов.

Бісмут – метал сріблясто-білого кольору з червоним відтінком. На відміну від арсену та стибію за звичайних умов для нього невідомі неметалічні модифікації. Стійкі кристалічні модифікації арсену, бісмуту, стибію мають металічний вигляд та електропровідність, але є крихкими (їх можна легко подрібнити в ступці в порошок).

У великих дозах арсен та його сполуки токсичні. Смертельна доза арсену для дорослої людини становить близько  $0,1-0,3 \text{ г}$ . На відміну від фосфору який є токсичним лише у трьохвалентному стані арсен токсичний також і у п'ятивалентному стані, оскільки ці сполуки в організмі людини відновлюються до трьохвалентного арсену.

Стибій неотруйний для людини, але його сполуки, передусім тривалентні, надзвичайно токсичні. Як протиотруту застосовують настойки таніну або інших в'язучих речовин (чай, дубова кора, тощо)

Сполуки бісмуту надзвичайно токсичні в разі внутрішньовенного введення в організм людини; якщо вони потрапляють у стравохід, то не є небезпечним, оскільки нерозчинні.

**Хімічні властивості.** Подібні до азоту та фосфору елементи підгрупи арсену під час взаємодії з металами здатні утворювати *арсеніди*, *стибіди* та *бісмутиди*, в яких вони мають ступінь окиснення -3:

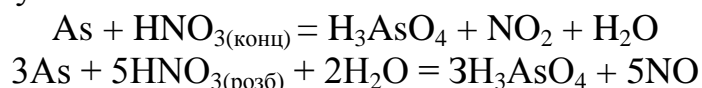


1) У разі нагрівання всі три елементи спалахують та згоряють у повітрі з утворенням оксидів елементів(III);

2) У воді та неорганічних розчинниках арсен, стибій та бісмут не розчиняються;

3) Ці три метали мають, порівняно, невелику активність. Всі 3 метали *розміщені між  $\text{H}_2$  і  $\text{Cu}$* , тому вони не витісняють водень з кислот;

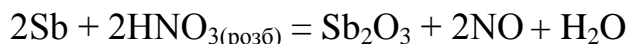
4) Арсен, який окиснюється концентрованою  $\text{HNO}_3$  до *ортоарсенової* кислоти і набуває найстійкішого ступеня окиснення +5:



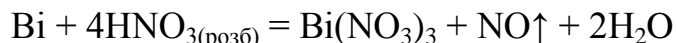
Стибій за цих умов утворює полімерну *метастибатну* або *β-стибатну* кислоту  $\text{HSbO}_3$ , в якій стибій також має ступінь окиснення +5:



А розбавлений розчин азотної кислоти окиснює стибій лише до сполук з ступенем окиснення +3:



Бісмут у концентрованій азотній кислоті пасивується, а в розбавленому її розчині поводить себе як метал, утворюючи сіль, в якій має характерний для нього ступінь окиснення +3:

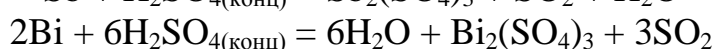
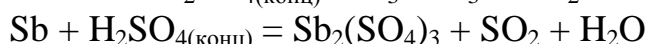
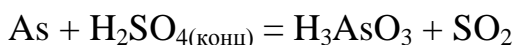


Для бісмуту солі такого типу є характерними сполуками, до найпоширеніших з яких належать саме нітрат бісмуту(III)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

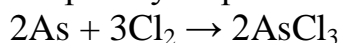
Фактор послаблення неметалічних та посилення металічних властивостей в ряду  $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$  виявляється і в продуктах їх окиснення сульфатною кислотою. Так, арсен, який серед них є найбільш електронегативним, при цьому не утворює солей. Концентрована сульфатна кислота під час нагрівання окиснює його до оксиду арсену(III).

Стибій під час нагрівання розчиняється у концентрованій сірчаній кислоті з утворенням солі – сульфату стибію(III).

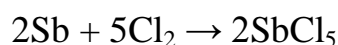
У разі розчинення бісмуту в концентрованій сірчаній кислоті утворюється сульфат бісмуту(III).



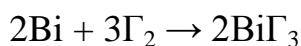
5) Елементи підгрупи арсену легко окиснюються галогенами. Так порошок арсену спалахує в атмосфері хлору і згоряє з утворенням хлориду арсену(III):



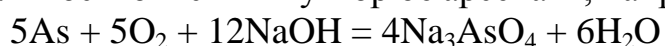
Інтенсивного окиснення в середовищі хлору зазнає також порошкоподібний стибій:



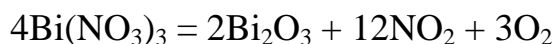
А бісмут реагує з галогенами лише під час нагрівання з утворенням сполук з ступенем окиснення +3:



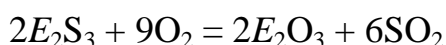
6) На відміну від фосфору, арсен та його аналоги не реагують з розчинами лугів. Стибій і бісмут є стійкими також і в лужних розплавах, і тільки арсен у разі сплавляння з лугами за наявності окисників утворює арсенати, наприклад:



**Сполуки арсену(III), стибію(III) та бісмуту(III) з киснем.** Оксиди  $\text{E}_2\text{O}_3$  легко утворюються під час нагрівання простих речовин у повітрі. Ці реакції супроводжуються виділенням теплоти. Оксид стибію(III) можна добути окисненням стибію розбавленим розчином  $\text{HNO}_3$ , а оксид бісмуту(III) – термічним розкладом нітрату бісмуту:



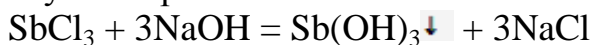
Оксиди  $\text{E}_2\text{O}_3$  також утворюються при окисненні сульфідів відповідних елементів:



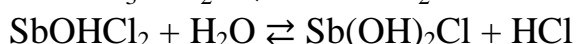
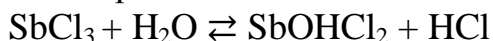
Оксид арсену(III) є амфотерною сполукою зі значним переважанням кислотних властивостей. Він розчиняється у воді з утворенням *арсенистої* кислоти. У розчинах цієї кислоти встановлюється рівновага між її мета- та ортоформами, яка сильно зміщена у бік метаформи:



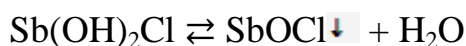
Оксид стибію(III) є амфотерним оксидом з переважанням основних властивостей. Він практично не розчиняється у воді, тому відповідний гідроксид добувають дією розбавлених лугів на розчини солей:



Оскільки  $\text{Sb(OH)}_3$  є слабкою основою, солі стибію(III) у водному зазнають гідролізу за катіоном з утворенням гідроксосолей:

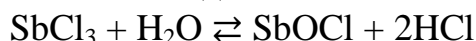


Для основних солей типу  $\text{Sb(OH)}_2\text{Cl}$  характерний розклад з виділенням води та осадженням важкорозчинних оксосолей:

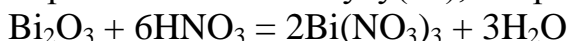


У таких оксосолях групування  $\text{SbO}^+$  відіграє роль одновалентного металу, його називають *антимонілом*. Наприклад, наведений вище оксохлорид стибію(III)  $\text{SbOCl}$  називають також хлоридом антимонілу.

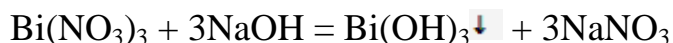
Отже, гідроліз солей стибію можна подати також загальною схемою:



Оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  має основний характер. Він не розчиняється у воді, але легко розчиняється у кислотах, з утворенням солей бісмуту(III), наприклад:

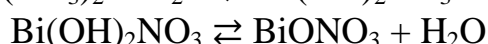
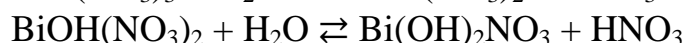


Відповідний гідроксид добувають у вигляді білих пластівців за реакціями обміну:



Цей осад нерозчинний в надлишку лугу, але, як і оксид бісмуту(III), розчинний у кислотах з якими утворює відповідні солі.

Водночас основні властивості  $\text{Bi(OH)}_3$  виражені також дуже слабо, тому розчинні солі бісмуту(III) виявляють значну здатність до гідролізу й утворюють основні солі та похідні катіона *бісмутилу*  $\text{BiO}^+$ :



Гідроксид бісмуту(III) як основа сильніший за  $\text{Sb(OH)}_3$ , тому гідроліз солей бісмуту(III) відбувається дещо меншою мірою, порівняно із солями стибію(III).

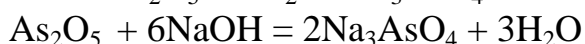
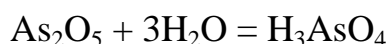
**Сполуки арсену(V), стибію(V) та бісмуту(V) з киснем.** Оксид арсену(V) добувають обережним зневодненням арсенової кислоти:



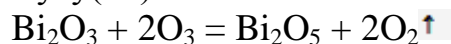
У разі нагівання до температури  $500^\circ\text{C}$   $\text{As}_2\text{O}_5$  розкладається:



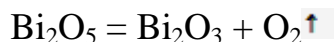
$\text{As}_2\text{O}_5$  сильно гігроскопічний, у разі розчинення у воді утворює кислоту, а в лугах – солі:



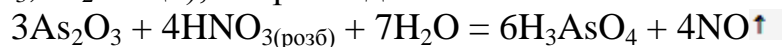
Оксид бісмуту(V)  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  – речовина червоно-коричневого кольору – можна одержати окисненням оксиду бісмуту(III) озоном:



Цей оксид є нестійкою сполукою, яка вже за помірного нагрівання інтенсивно розкладається:



*Арсенатна кислота*  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  утворюється під дією на арсен або оксид арсену(III) різних окисників( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  тощо), наприклад:



Кислоту виділено у вільному стані. Вона добре розчиняється у воді, є триосновною і за силою приблизно відповідає ортофосфорній.

Солі арсенової кислоти(*арсенати*) подібні до фосфатів. Оскільки ця кислота є триосновною, то вона здатна утворювати середні(арсенати) та кислі(гідро- і дигідроарсенати) солі, наприклад  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ .

**Застосування.** Елементи підгрупи арсену використовують переважно, як легувальні домішки до металів та сплавів для надання їм необхідних властивостей. Так, додавання 0,5-1,6% арсену до свинцю підвищує поверхневий натяг рідкого металу, що сприяє одержанню дробу сферичної форми та збільшенню його твердості. Стибій входить до складу *бабітів* – друкарських(свинець з домішками 15-20% Sb та 5-15% Sn) та підшипникових(свинець з домішками олова, міді та 4-15% стибію) сплавів. Домішки стибію зумовлюють тут підвищення твердості свинцево-оловяної основи. Сплав стибію зі свинцем (5-15% стибію), так званий *твердий свинець* використовують для виготовлення ґраток свинцевих акумуляторів, листів та труб для хімічної промисловості, оболонки телеграфічних, телефонних та електричних кабелів. Чистий стибій використовують як донорну домішку під час виготовлення напівпровідників. Бісмут є основою низки сплавів, у тому числі легкоплавких, зокрема сплаву Вуда(50% бісмуту, 25% свинцю, 12,5% олова, 12,5% кадмію) температура плавлення якого становить 65-70°C. такі сплави застосовують для виготовлення матриць, моделей та форм для виливання пластмас, для легкоплавких запобіжників у системах протипожежної сигналізації, для нагрівання металевих бань, тощо.

Барато сполук арсену та стибію використовують у напівпровідниковій техніці.

Похідні арсену використовують у сільському господарстві, як засоби боротьби зі шкідниками культурних рослин, зокрема, як інсектициди застосовують  $\text{Na}_2\text{AsO}_4$ .

Сульфід арсену впроваджені у піротехніці та виробництві мінеральних фарб.

### ***p*-елементи VI групи.**

До *p*-елементів VI групи ПС належать типові елементи – кисень O, сірка S, та елементи підгрупи селену – селен Se, телур Te і полоній Po.

#### **Загальна характеристика.**

На валентних підрівнях атомів *p*-елементів VI групи розміщено 6 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані  $ns^2np^4$ .

За рахунок використання неспарених електронів елементи у своїх сполуках виявляють характерну для них валентність II. Вона може зростати в разі утворення донорно-акцепторних зв'язків, в яких беруть участь двохелектронні орбіталі. На відміну від кисню атоми решти *p*-елементів VI групи мають вільний *nd*-підрівень,



орбіталі якого також здатні брати участь в утворенні хімічних зв'язків, внаслідок чого валентність сірки, селену, телуру та полонію може зростати до 6.

З переходом до полонію спостерігається характерне для груп р-елементів зменшення стійкості вищого ступеня окиснення. Для полонію сполуки зі ступенем окиснення +6 дуже нестійкі. Це зумовлено сильним зростанням енергетичної різниці між ns- та пр-підрівнями, що утрудняє участь ns-електронів в утворенні хімічних зв'язків у ряду O – S – Se – Te – Po зростають радіуси атомів, що характерно для груп р-елементів, зменшення енергії їх іонізації та електронегативності. Послаблення неметалічних властивостей елементів виявляється також у зменшенні стійкості неметалічних форм простих речовин та у зростанні стійкості металічних. Це призводить до того, що навідміну від попередніх елементів підгрупи полоній вже має металічну кристалічну ґратку і належить до металів.

### Поширення в природі.

S входить до складу біологічних тканин всіх рослин і тварин. Вона нагромаджується в насінні та листках капусти (0,8 % S); S входить до складу білків у формі амінокислот – цистеїну, цистену.

## Сірка.

**Поширення в природі.** Вона трапляється у вільному стані (самородна сірка), але основна її маса зосереджена у вигляді мінералів, які належать до 2 основних груп – сульфідних та сульфатних. У першу з них входять *залізний колчедан* (пірит)  $\text{FeS}_2$ , *свинцевий блиск* (галеніт)  $\text{PbS}$ , *цинкова обманка* (сфалерит)  $\text{ZnS}$ , *кіновар*  $\text{HgS}$ .

У другу – *гіпс*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *ангідрид*  $\text{CaSO}_4$ , *глауберова сіль* (мірабіліт)  $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , *барит*  $\text{BaSO}_4$ , *гірка сіль*  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  тощо.

Специфічні запахи часнику, гірчиці, цибулі та капусти зумовлені наявністю органічних сполук сірки.

### Проста речовина.

#### Добування.

У промисловості сірку добувають, переважно з родовищ самородної сірки за **методом Фраша**. Процес ґрунтується на легкоплавкості сірки та її відносно невеликій питомій густині.

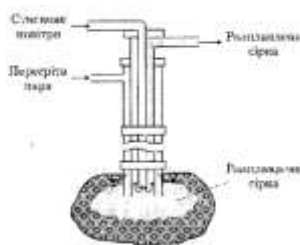


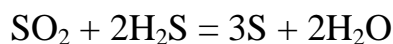
Рис. 6.51. Добування сірки за методом Фраша

Зміст методу полягає в тому, що під землею по трубах нагнітають перегріту водяну пару ( $170^\circ\text{C}$ ) та стиснене повітря. Розплавлена сірка збирається у заглибленні під трубами, а гаряче повітря, яке нагнітається у свердловину, спінює її і виносить на поверхню.

Джерелом сірки є також пірит. Під час його нагрівання без доступу повітря реакція розкладу відбувається за схемою:



Сірку добувають також із промислових та природного газів, які містять  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{SO}_2$  (*метод Клауса*):



**Фізичні властивості.** Сірка утворює декілька алотропних кристалічних модифікацій.

За звичайних умов молекули  $\text{S}_8$  утворюють ромбічну, або так звану *α-сірку*. Це тверда речовина жовтого кольору, нерозчинна у воді, але добре розчиняється у сірководнеці.

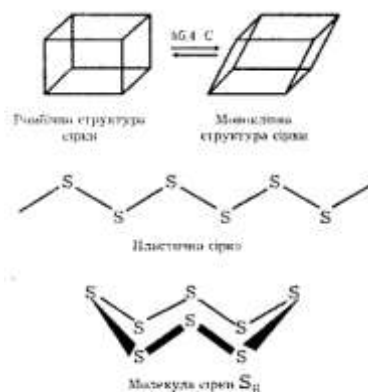
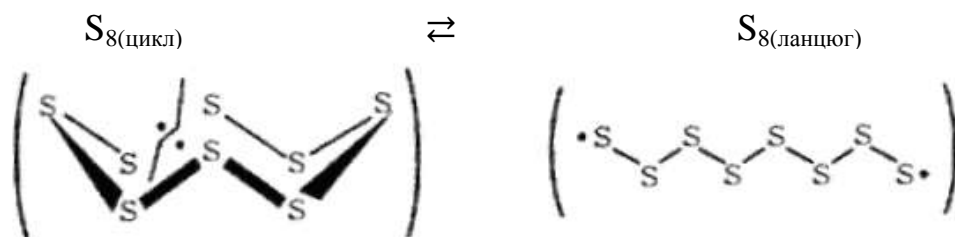


Рис. 6.53. Кристалічна та молекулярна структури сірки

За температури  $95,4^\circ\text{C}$  *α-сірка* переходить у моноклінну структуру (*β-сірка*), яка має блідо-жовтий колір і щільність  $1,96 \text{ г/см}^3$ . Обидві модифікації складаються з циклічних молекул  $\text{S}_8$  у вузлах кристалічних ґраток, вони відрізняються лише взаємним розміщенням  $\text{S}_8$  у кристалі. Взаємний перехід цих модифікацій відбувається не миттєво, а поступово, залежно від температури.

За температури  $119,3^\circ\text{C}$  сірка плавиться з утворенням легкокорухливої рідини солом'яного кольору. Рухливість рідкої сірки зумовлена тим, що між її неполярними молекулами  $\text{S}_8$  діють тільки слабкі сили дисперсійної взаємодії, які мало перешкоджають взаємному переміщенню молекул одна відносно одної.

При подальшому нагріванні (до температури близько  $160^\circ\text{C}$ ) рідина темніє і поступово перетворюється на темно-коричневу смолисту масу. Ці аномальні зміни зумовлені тим, що вище цієї температури циклічні молекули  $\text{S}_8$  починають розриватись і утворювати довгі ланцюги. Такі ланцюги переплітаються між собою і рідина стає в'язкою.



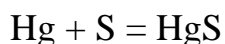
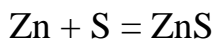
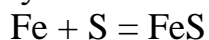
У разі подальшого зростання температури (понад  $200^\circ\text{C}$ ) в'язкість розплаву сірки зменшується і за температури понад  $300^\circ\text{C}$  сірка, залишаючись темно-коричневою рідиною, знову стає легкокорухливою. Це зумовлено швидким термічним руйнуванням великих ланцюгових макромолекул з поступовим утворенням коротших.

За температури  $900^\circ\text{C}$  сірка повністю складається практично з молекул  $\text{S}_2$ .

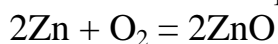
Існує ще одна алотропна модифікація сірки, яка має назву *пластичної сірки*. Її молекули макромолекулами  $\text{S}_n$ , які містять багато тисяч атомів. Одержати її можна,

якщо вилити розплавлену сірку у холодну воду. Це речовина коричневого кольору, дуже еластична. Вона здатна розтягуватися в 10 разів відносно початкової довжини, а після зняття прикладеної сили розтягування повертається майже до початкового розміру.

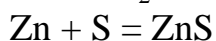
**Хімічні властивості.** Сірка досить активний неметал. Вже за кімнатної температури вона здатна окиснювати більшість активних металів і ртуть, під час нагрівання – інші прості та складні сполуки. У цих реакціях утворюються *сульфіди* - бінарні сполуки сірки, в яких вона має ступінь окиснення -2:



Порівняно з киснем сірка – слабкіший окисник.

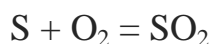


$$\Delta G_{f, 298}^0 = -321 \text{ кДж/моль}$$



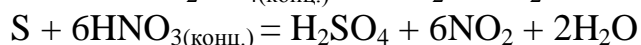
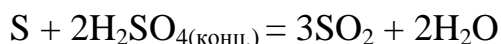
$$\Delta G_{f, 298}^0 = -201 \text{ кДж/моль}$$

На відміну від кисню сірка здатна легко окиснюватися різними окисниками та набувати характерних для неї позитивних ступенів окиснення. Так, вона горить у повітрі:

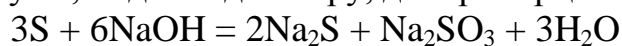


$$\Delta G_{f, 298}^0 = -300 \text{ кДж/моль}$$

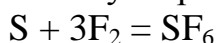
Її можна окиснити під час нагрівання концентрованими сірчаною або азотною кислотами:



У гарячих розчинах лугів, подібно до хлору, диспропорціює:

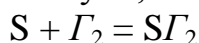


Сірка безпосередньо окиснюється всіма галогенами за винятком йоду. Під час фторування вона утворює гексафторид, в якому має вищий ступінь окиснення +6:



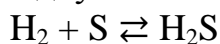
$$\Delta G_{f, 298}^0 = -1103 \text{ кДж/моль}$$

З хлором та бромом вона утворює сполуки, в яких має ступінь окиснення +2



### Сполуки.

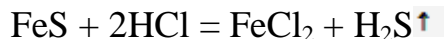
**Сірководень, сульфід.** За звичайних умов сірка з воднем не реагує, під час нагрівання відбувається оборотна реакція утворення сірководню:



$$\Delta H_{f, 298}^0 = -20,6 \text{ кДж/моль}$$

Оскільки ця реакція екзотермічна, то рівновага за температури 350°C зміщена вправо, а з підвищенням температури – вліво.

У лабораторних умовах сірководень добувають дією розбавлених розчинних кислот на сульфід заліза(II):



У разі додавання води до  $\text{Al}_2\text{S}_3$  утворюється чистий продукт:



За звичайних умов сірководень – безбарвний газ ( $t_{\text{пл}} = -85,6^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 60,75^\circ\text{C}$ ) з характерним неприємним запахом тухлих яєць (людина відчуває запах сірководню навіть тоді, коли 1 частина сірководню міститься у 100 000 частинах повітря). Сірководень – сильна отрута. У разі вдихання великих його кількостей він реагує з гемоглобіном крові і паралізує дихальний нервовий центр, що призводить до смерті. В малих концентраціях він менш небезпечний, оскільки організм людини спроможний розкласти і знешкодувати невеликі його кількості, які були увібрані за од. часу.

Оскільки людина відчуває сірководень за запахом, коли його концентрація, а отже і токсичність, незначна, саме сильний запах може служити сигналом небезпеки.

Газоподібний(за звичайних умов) стан сірководню зумовлений тим, що навідрізу від його молекули практично не утворюють між собою водневих зв'язків. Останнім пояснюється також порівняно низька розчинність сірководню у воді: 3 об'єми сірководню розчиняються за звичайних умов в 1 об'ємі води.

Водний розчин сірководню є слабкою двоосновною кислотою:



Середні(нормальні) солі сірководневої кислоти називають *сульфідами*, наприклад  $\text{Na}_2\text{S}$  – сульфід натрію,  $\text{CuS}$  – сульфід міді(II); кислі солі – *гідросульфідами*, наприклад  $\text{NaHS}$  – гідросульфід натрію.

Переважає більшість сульфідів практично не розчинна у воді. Розчинними є тільки сульфіди лужних металів та амонію, а також сульфіди, які відомі лише у розчинах.

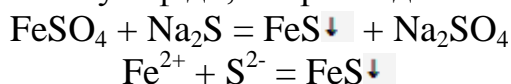
Численні не розчинні у воді сульфіди металів можна добувати дією сірководню на розчинні солі цих металів.



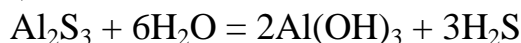
Такі сульфіди не розчиняються ні у воді, ні у кислотах, їх можна добувати дією сірководню на розчинні солі відповідних металів.

Такі сульфіди( $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{BaS}$ , тощо) легко розчиняються у сильних кислотах, їх застосовують для лабораторного добування сірководню, наприклад  $\text{FeS}$ .

Не розчинні у воді сульфіди обох типів можна отримувати застосовуючи замість слабого електроліту  $\text{H}_2\text{S}$  розчинні сульфіди, наприклад:



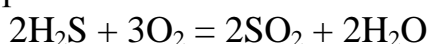
Гідроліз сульфідів багатозарядних іонів, які є солями дуже слабких основ, відбувається практично до кінця:



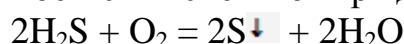
Тому такі сульфіди неможливо одержувати за реакціями обміну у водних розчинах, оскільки при цьому утворюються продукти їхнього гідролізу, наприклад:



Сірководень горить у повітрі:



У розчині він повільно окиснюється киснем повітря до елементарної сірки:

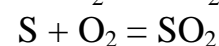
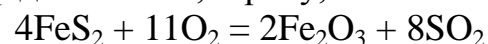


У водних розчинах сірководень та сульфіди легко окиснюються галогенами,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  та іншими окисниками, наприклад:



**Оксид сірки(IV), сірчиста кислота, сульфіти.**

У промисловості *сірчистий газ*  $\text{SO}_2$  добувають окиснювальним випалюванням сульфідів металів, піриту, спалюванням елементарної сірки:

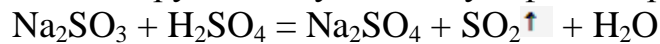


$$\Delta H_{298}^0 = -3309,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 = -296,8 \text{ кДж/моль}$$

Більшу частину  $\text{SO}_2$  використовують для виробництва сірчаної кислоти.

У лабораторних умовах  $\text{SO}_2$  зручно добувати із сульфідів за реакцією:

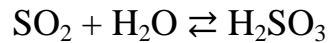


або спалюванням сірки.

Сірчистий газ утворюється також у багатьох інших реакціях, зокрема, під час відновлення концентрованої сірчаної кислоти малоактивними металами, наприклад міддю:



За звичайних умов  $\text{SO}_2$  - безбарвний отруйний газ, який у разі охолодження легко скраплюється. Оксид сірки(IV) – це кислотний оксид. Частина розчинних молекул реагує з водою з утворенням сірчистої кислоти:



Рівновага цього процесу зміщена вліво.

Внаслідок оборотності цієї реакції  $\text{H}_2\text{SO}_3$  існує тільки у розбавлених розчинах. Під час нагрівання розчинність  $\text{SO}_2$  зменшується, рівновага зміщується у бік утворення вихідних речовин і оксид сірки(IV) виділяється з розчину.

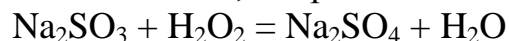
Сірчиста кислота – двохосновна кислота середньої сили:



Вона утворює два ряди солей – *сульфіти* ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CaSO}_3$  тощо) та *гідросульфідити* ( $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  тощо). Наприклад, під час пропускання газоподібного  $\text{SO}_2$  крізь розчин гідроксиду натрію утворюється сульфідит натрію. Останній, реагуючи з надлишком  $\text{SO}_2$ , перетворюється на гідросульфідит натрію.

Солі сірчистої кислоти у водному розчині зазнають часткового та оборотного гідролізу за аніоном, тому їхні розчини мають лужну реакцію.

Сірчиста кислота та її солі є сильними відновниками. Вони практично миттєво окиснюються перманганатом калію, дихроматом калію, пероксидом водню, галогенами та іншими сильними окисниками, наприклад:



### **Оксид сірки(VI), сірчана кислота, сульфати.**

У промисловості оксид сірки(VI) добувають каталітичним окисненням оксиду сірки(IV) киснем повітря за температури  $440^\circ\text{C}$  та наявності каталізатора  $\text{V}_2\text{O}_5$



Молекула  $\text{SO}_3$  неполярна, має площинну будову з валентними кутами  $120^\circ$ , що вказує на  $sp^2$ -гібридизацію валентних орбіталей атома сірки.

Молекули  $\text{SO}_3$  існують тільки в газовій фазі. В умовах конденсації пари оксид сірки(VI) утворює летку рідину ( $t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$ ), що складається переважно з циклічних тримерів  $(\text{SO}_3)_3$ , в яких сірка перебуває у стані  $sp^3$ -гібридизації.

Оксид сірки(VI) – ангідрид сірчаної кислоти, тому його називають *сірчанним ангідридом*. Він бурхливо реагує з водою з виділенням великої кількості теплоти й утворює *сірчану* кислоту.



Безводна(100%) сірчана кислота(так званий *моногідрат*) за звичайних умов – безбарвна оліїста рідина.

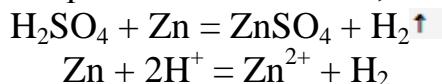
У водних розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  є сильною двохосновною кислотою:



Для запобігання розбризкуванню рідини внаслідок виділення великої кількості теплоти сірчану кислоту(як важчу) вливають у воду, а не навпаки.

Сірчана кислота є сильним окисником. Вона взаємодіє з металами залежно від концентрації кислоти та активності металу.

Під дією на метали розбавленого розчину  $H_2SO_4$  окисником є протони  $H^+$ , тому така кислота окиснює(розчиняє) тільки ті метали, які розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до водню, тобто метали, які в умовах реакції мають від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, наприклад:



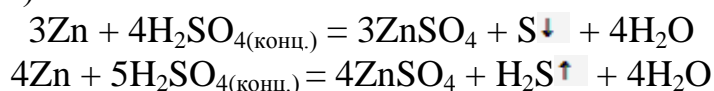
Продуктом відновлення розбавленого розчину сірчаної кислоти є водень  $H_2$ .

На відміну від розбавленого розчину окиснювальна здатність концентрованої  $H_2SO_4$  зумовлена наявністю атомів сірки(VI), які здатні приєднувати електрони. Концентрована сірчана кислота, особливо під час нагрівання, може окиснювати також малоактивні метали, які за умов реакції мають додатні значення стандартних електродних потенціалів, наприклад Cu, Ag, Hg, але не благородні метали(Au, Pt тощо).

Продукти відновлення концентрованої сірчаної кислоти можуть бути різними, залежно від активності металу та умов проведення процесу. В разі взаємодії з малоактивними металами(Cu, Ag, Hg) концентрована сірчана кислота відновлюється до  $SO_2$ :

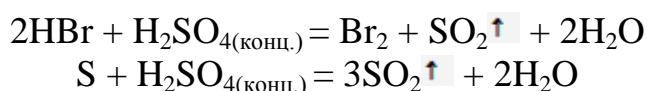


Більш активні метали відновлюють концентровану сірчану кислоту до елементарної сірки, або навіть до  $H_2S$ , при чому найчастіше утворюється суміш продуктів відновлення сірчаної кислоти. Наприклад, під час взаємодії цинку з концентрованою сірчаною кислотою відбувається переважно дві реакції(утворення  $SO_2$  є побічним процесом):

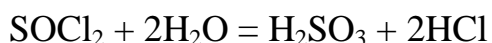


У разі контакту з концентрованою сірчаною кислотою на поверхні багатьох металів утворюються захисні оксидні або сольові плівки, які сильно гальмують подальший перебіг процесів окиснення. Таке явище називають *пасивацією*.

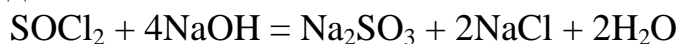
Концентрована сірчана кислота, особливо за підвищеної температури, здатна окиснювати також інші прості і складні речовини, що свідчить про її високу окиснювальну здатність:



Хлористий тіоніл  $SOCl_2$  є хлорангідридом сірчаної кислоти. Він активно реагує з водою за схемою

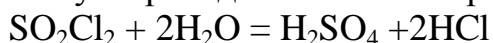


а з лугами утворює дві солі:



За звичайних умов хлористий тіоніл – безбарвна рідина з різким запахом.

Під час взаємодії з водою він утворює дві кислоти – сірчану та соляну:



Тобто є галогенангідридом сірчаної кислоти.

За звичайної температури  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – отруйна рідина з різким запахом.

Розчин  $\text{SO}_3$  у  $\text{H}_2\text{SO}_4$  має назву **олеум** (від лат. – «оля») – в'язка рідина;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  розчиняє  $\text{SO}_3$  у великих кількостях, тому склад олеуму подаємо формулою  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ . В утвореному розчині (олеумі) містяться дисірчана (піросірчана) кислота ( $n=1$ )  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  та інші полісірчані кислоти. *Олеум* – 20-65%  $\text{SO}_3$ .

### **Застосування.**

Близько 50% сірки використовують для виробництва сірчаної кислоти, 10-15% – для боротьби з хворобами рослин в основному винограду та бавовнику.

Сірководень використовують у виробництві сірки.

Основну масу сірчистого газу використовують для виробництва сірчаної кислоти.

Оскільки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  є сильною і нелеткою кислотою, то її часто використовують для добування інших кислот з їхніх солей, особливо там, де для виділення продуктів необхідне нагрівання ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  тощо). Сірчану кислоту застосовують для кислотного травлення металів та металовиробів з метою очищення їхньої поверхні від іржі.

## **Селен, телур, полоній.**

### **Загальна характеристика**

До р-елементів підгрупи селену належать селен Se, телур Te і полоній Po. За електронною будовою валентних підрівнів їхніх атомів вони є аналогами сірки і виявляють у сполуках ступені окиснення від -2 до +6. Водночас вони мають особливості, зумовлені положенням цих елементів у ПС. На властивості елементів та їх сполук значно впливає поява у IV періоді заповнених  $3d^{10}$ -, а в VI  $4f^{14}$ - підрівнів.

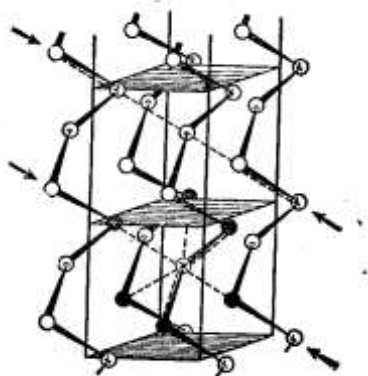
### **Поширення в природі.**

Селен і телур належать до розсіяних елементів, а полоній – до рідкісних.

Власні мінерали селену та телуру трапляються рідко. Переважно до них належать селеніди та телуриди таких металів, як мідь, свинець, бісмут та деякі інші: *берцеліаніт*  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , *науманіт*  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , *клаустаніт*  $\text{PbSe}$ .

### **Фізичні властивості.**

Велика подібність селену і сірки виявляється у його здатності утворювати різні алотропні модифікації. Найстійкішою є *гексагональна* кристалічна модифікація (*сірий селен*). Ланцюги селену утворюють спіралі, розміщені паралельно одна одній. (рис.)



Між атомами сусідніх ланцюгів діють слабкі сили дисперсійної взаємодії. Це визначає відносно низькі температури плавлення та кипіння селену.

У разі швидкого охолодження розплавленого селену(наприклад, під час вливання його у воду) утворюється *склоподібна* модифікація селену червоно-коричневого кольору.

У разі контакту з деякими органічними розчинниками, наприклад CS<sub>2</sub>, склоподібний селен подібно(швидше на світлі) перетворюється на *червоний кристалічний селен*, який складається з циклічних молекул Se<sub>8</sub>, (подібно до сірки). *Червоний кристалічний селен* дещо розчиняється у сірковуглеці. Упарюванням такого розчину за температури, нижчої від 72°C, отримують *моноклінний α-селен*( густина 4,5 г/см<sup>3</sup>), а за вищої температури – *кубічний β-селен*.

Твердий телур має дві модифікації – порошкоподібну темно-коричневу(*аморфний телур*) та сріблясто-сіру(*гексагональний телур*).

З розчинів телур осаджується у вигляді аморфного коричневого порошку. Гексагональна модифікація телуру – металоподібна речовина, яка за зовнішнім виглядом нагадує олово, однак вона крихка, легко розтирається в порошок, є напівпровідником.

Полоній – м'який метал, сріблясто-білого кольору.

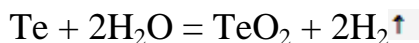
У ряду Se – Te – Po в міру зростання розмірів атомів закономірно послаблюється окиснювальна і посилюється відновна здатність відповідних простих речовин.

В ряду Se – Te – Po закономірно посилюються металічні властивості елементів.

**Хімічні властивості.** З хімічного погляду селен і телур подібні до сірки. *Селен, як і сірка, - типовий неметал.*

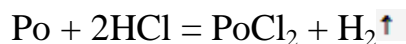


Телур здатний окиснюватися водою(повільно за звичайних умов, швидше під час нагрівання) з виділенням водню:

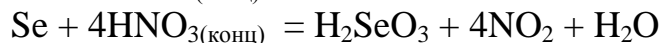


Подібний процес з аморфним селеном відбувається лише за підвищеної температури(кристалічний селен не взаємодіє з водою навіть за температури 150°C), а сірка взагалі не реагує з водою з виділенням водню.

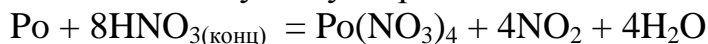
На відміну від них полоній здатний розчинятися у розбавлених розчинах кислот як звичайний метал, розміщений у ряду електрохімічних потенціалів до водню, з утворенням у цьому відновному середовищі(за рахунок активного водню, що виділяється) солі полонію(II):



Подібно до інших неметалів селен і телур, як і сірка, окиснюються концентрованою нітратною кислотою з утворенням сполук з характерними для цих елементів ступенями окиснення:



Полоній як метал за аналогічних умов утворює сіль:



Під час нагрівання селен, телур і полоній досить легко окиснюються киснем та галогенами з утворенням відповідних сполук зі ступенем окиснення +4.

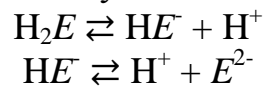
### **Сполуки.**

Під час нагрівання селен і телур реагують з металами з утворенням селенідів та телуридів.



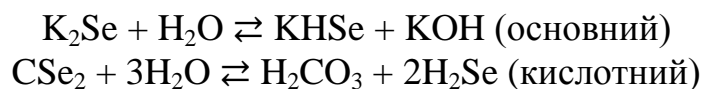
За звичайних умов селеноводень  $H_2Se$  і телуроводень  $H_2Te$  – безбарвні отруйні гази з дуже неприємним запахом. За структурою та властивостями вони нагадують сірководень  $H_2S$ . У ряду  $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$  у міру зростання атомних радіусів елементів енергія зв'язків  $H - E$  та стійкість молекул  $H_2E$  зменшуються, тому на відміну від води і сірководню селеноводень і телуроводень – ендотермічні сполуки ( $\Delta H_{f, 298}^0 > 0$ ). Під час нагрівання вони легко розкладаються. Сполука полонію з воднем  $H_2Po$  нестійка.

Водні розчини селено- та телуроводню є слабкими селеноводневою та телуроводневою кислотами. Сила водневих кислот р-елементів VI групи закономірно зростає в ряду  $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ , що зумовлено зменшенням у цій послідовності енергії зв'язків  $H - E$  та зростанням ступеня їх поляризованості внаслідок збільшення радіусів атомів та довжин зв'язків. Це, в свою чергу, полегшує дисоціацію сполук під дією полярних молекул води:

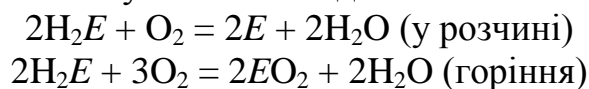


Для селеноводню ( $K_2=1 \cdot 10^{-11}$ ) відомі два ряди солей – середні й кислі, для телуроводню ( $K_2=1 \cdot 10^{-5}$ ), лише середні.

За хімічними властивостями селеніди і телуриди подібні до сульфідів. Розчинні похідні лужних металів ( $K_2Se, K_2Te$ ) мають іонний зв'язок та основний характер.



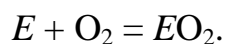
Кисень окиснює водневі сполуки та їх похідні всіх інших елементів підгрупи:



**Сполуки селену(IV), телуру(IV), полонію(IV).**

Оксиди селену, телуру і полонію типу  $EO_2$  добувають взаємодією простих речовин.

Під час горіння елементів у повітрі або в атмосфері кисню реакції відбуваються за загальною схемою:

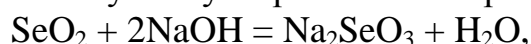


На відміну від  $SO_2$ , оксиди елементів підгрупи селену за звичайних умов є полімерними твердими речовинами:  $SeO_2$  ( $t_{\text{субл}} = 315^\circ C$ ),  $TeO_2$  ( $t_{\text{пл}} = 733^\circ C$ ),  $PoO_2$  ( $t_{\text{субл}} = 885^\circ C$ ).

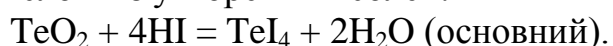
У ряду  $SeO_2 - TeO_2 - PoO_2$  простежується послаблення кислотних і посилення основних властивостей, що зумовлено зростанням у цій послідовності металічних властивостей елементів та ступеня іонності зв'язків  $E - O$ . Так,  $SeO_2$  подібно до  $SO_2$  є кислотним оксидом, він легко розчиняється у воді з утворенням селенистої кислоти  $H_2SeO_3$ , яка є аналогом сульфатної(+4) кислоти:



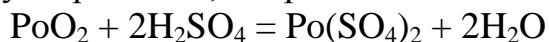
Оксид  $TeO_2$  вже виявляє амфотерні властивості. Він не розчиняється у воді, але, як і  $SeO_2$ , розчиняється у розчинах лугів з утворенням безбарвних телуридів:



у розчинах сильних кислот – з утворенням солей:



На відміну від  $\text{SeO}_2$  і  $\text{TeO}_2$  оксид полонію  $\text{PoO}_2$  – є основний оксид. З розчинами лугів він не реагує (реакція може відбуватися лише з твердими лугами під час сплавлення), а з кислотами – утворює солі, наприклад:



Під дією сильних кислот на селеніти та телурити утворюється *селениста*  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  та *телуриста*  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  кислоти, які виділені у вільному стані. Селениста кислота – гігроскопічна тверда речовина білого кольору, яка легко втрачає воду:



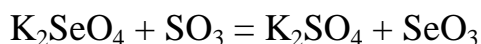
Телуриста кислота здатна утворювати полімери, її молекула має змінний склад, який у загальному вигляді зображується формулою  $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Отже кислота  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  існує тільки в розбавлених розчинах, оскільки з концентрованих її розчинів випадає в осад малорозчинний  $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

У ряду  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  -  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  -  $\text{H}_2\text{SO}_3$  сила кислот зростає.

### Сполуки селену(VI) і телуру(VI).

Найважливішими серед таких сполук є оксиди  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_3$ , відповідні кислоти та їх солі.

Оксид  $\text{SeO}_3$  виділяється під час кип'ятіння селенатів з рідким сульфатним ангідридом  $\text{SO}_3$ :

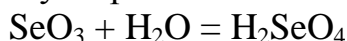


Або у разі зневоднення  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  за допомогою фосфорного ангідриду.

За звичайних умов оксид селену(VI) – кристалічна речовина, яка за температури понад  $180^\circ\text{C}$  розкладається за схемою:



Він добре розчиняється у воді з утворенням селенової кислоти:



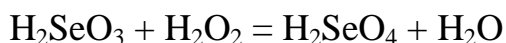
Оксид телуру(VI) добувають термічним зневодненням ортотелурової кислоти за температури  $300$ - $350^\circ\text{C}$ :



У твердому стані оксид  $\text{TeO}_3$  існує у двох модифікаціях. Так, внаслідок перебігу наведеної вище реакції утворюється жовта аморфна  $\alpha$ -форма, яка дуже погано розчиняється у холодній воді, а в гарячій воді поступово розчиняється з утворенням знову ж таки ортотелурової кислоти. Під час тривалого нагрівання в запаяній трубці (за температури  $300^\circ\text{C}$ )  $\alpha$ - $\text{TeO}_3$  переходить у сіру кристалічну  $\beta$ -форму, яка не взаємодіє з розчинами кислот і лугів навіть при нагріванні.

Оксид селену(VI) і телуру(VI) розчиняються в лужних розчинах з утворенням відповідних селенатів і телуратів.

*Селенову* і *телуруву* кислоти та їх солі найчастіше добувають окисненням сильними окисниками сполук селену і телуру з нижчими ступенями окиснення, наприклад:



Селенова кислота існує у *метаформі*  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , а телурова, в *ортоформі*  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ . Обидві кислоти є безбарвними кристалічними речовинами. Селенова кислота змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, її концентровані розчини в'язкі, подібні до розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сильно вбирають воду та обвуглюють органічні сполуки внаслідок утворення міцних гідратів  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Застосування.

Сірий селен є одним з найважливіших напівпровідникових металів. Його використовують для виготовлення селенових випрямлячів, фотоелементів.

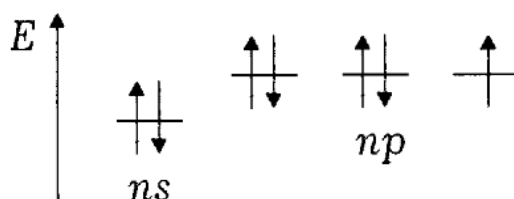
Оксид  $\text{TeO}_2$  (технічна назва *парателурит*) – матеріал для акустико-оптичних пристроїв у лазерній техніці, компонент оптичного скла.

### ***p*-елементи VII групи.**

#### **Загальна характеристика.**

До *p*-елементів 7 групи належать фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. Елементи мають загальну назву – *галогени*. Зазначені елементи під час взаємодії з металами утворюють типові солі ( $\text{KF}$ ,  $\text{NaCl}$ , тощо).

Електронна конфігурація валентних підрівнів атомів *p*-елементів 7 групи відповідає формулі  $ns^2np^5$  та схемі



На останньому енергетичному рівні атоми зазначених елементів мають по 7  $e^-$ , один з яких є неспареним. Цим пояснюється подібність їх властивостей. Наявність одноелектронної орбіталі визначає характерну для всіх елементів валентність 1. Водночас галогени (крім фтору) мають вакантний *nd*-підрівень, орбіталі якого також можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків і збільшувати валентність атомів елементів до 7.

Молекули галогенів двохатомні, всі галогени є неметалами. В ряду F – Cl – Br – I – At послаблюються ознаки неметалічності: фтор – найтипівіший елемент-неметал, а астат виявляє деякі властивості елемента-металу.

В міру збільшення розмірів молекул зростає здатність їх орбіталей до деформації, тобто підвищується поляризованість, що зумовлює істотне посилення міжмолекулярної взаємодії дисперсійних сил. Цим пояснюють той факт, що в напрямку від фтору до астату закономірно зростають температури плавлення і кипіння цих простих речовин. Чим ближче до позитивно зарядженого атомного ядра розміщений зовнішній електронний шар, тим більш він жорсткий і менш здатний до деформації. Саме з цієї причини молекули  $\text{F}_2$  і  $\text{Cl}_2$  значно слабкіше взаємодіють між собою ніж із молекулами важких галогенів. Відповідно до цього молекули важких галогенів значно легше перевести в рідину, а далі – в твердий стан, ніж легкі галогени. Тому в ряду F – Cl – Br – I – At спостерігається перехід від газоподібного стану (F) до твердої речовини (At).

Зміна забарвлення галогенів від світло-зеленого фтору до майже чорного йоду зумовлена особливостями будови електронних оболонок їх атомів: пухкість електронної оболонки, тобто рухливість в ній електронів, зростає зі збільшенням атомного радіуса галогену. Отже, якщо легкі галогени відбивають значну частину світлових хвиль, які падають, то важкі галогени більшу частину цих хвиль поглинають (їхня енергія витрачається на збудження слабкозв'язаних електронів). У цьому разі відбивається не все світло, що падає, тому бром і йод мають темне забарвлення.

Внаслідок збільшення розмірів атомів від фтору до астату простежується закономірне зниження окиснювальної здатності галогенів і відповідно зростає їх

відновна активність. Про це свідчить зменшення в цьому самому напрямку значень стандартних електродних потенціалів елементів.

## Фтор.

### Загальна характеристика.

З усіх елементів у вільному стані фтор є найактивнішим.

**Поширення в природі.** Фтор трапляється на Землі тільки у вигляді солей фтороподібної кислоти – фторидів. Найбільше значення мають мінерали *флюорит* (плавиковий шпат)  $\text{CaF}_2$  та *апатит*  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , або  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ .

Добова потреба організму у фторі становить 1мг, найбільш сприятлива його концентрація у питній воді – 1мг/л (менший вміст спричинює розвиток карієсу, більший – крапчастість зубної емалі).

### Проста речовина.

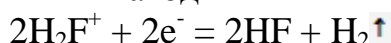
#### Добування.

У сучасній промисловості фтор добувають електролізом безводного HF у середовищі розплавленого  $\text{KH}_2\text{F}_3$  ( $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ ) за температури 80-120°C. Внаслідок здатності фтороводневої кислоти HF до утворення стійкого гідрофторид-аніона  $\text{HF}_2^-$  її іонізація в розплаві відбувається за схемою:

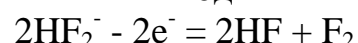


На електродах проходять такі реакції:

Катод



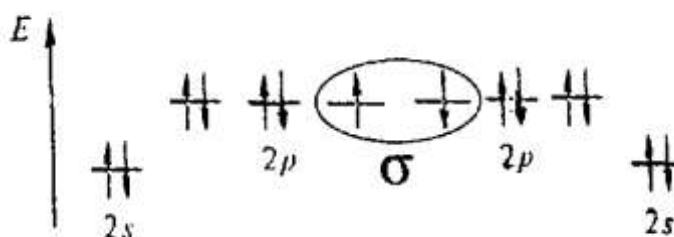
Анод



Фтор зберігають і транспортують як у газоподібному стані під тиском, так і в скрапленому.

### Фізичні властивості.

Молекула фтору  $\text{F}_2$  двохатомна в усіх агрегатних станах. Утворення єдиного  $\sigma$ -зв'язку в молекулі  $\text{F}_2$  схематично можна зобразити так:



Молекула  $\text{F}_2$  має низьку енергію зв'язку.

В атома фтору відсутні вільні d-орбіталі, які виконували б функцію акцепторів електронів, послаблення зв'язку в молекулі  $\text{F}_2$  зумовлене сильним електростатичним взаємним відштовхуванням незв'язуючих p-електронних пар атомів, які не можуть утворювати додатковий  $\pi$ -зв'язок за донорно-акцепторним механізмом.

За звичайних умов фтор – *блідо-жовтий газ з різким специфічним запахом*. Газоподібний фтор розчиняється у рідкому HF, рідкий – необмежено у скрапленому кисні.

### Хімічні властивості.

Наявність лише одного неспареного електрона на останньому енергетичному рівні атома зумовлює деяку подібність фтору до водню. Як і останній, фтор у своїх сполуках є одновалентним і утворює двохатомну молекулу простої речовини. За своєю

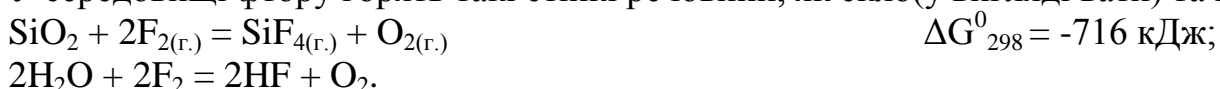
електронегативністю фтор перевищує всі елементи ПС. Приєднуючи додатковий е<sup>-</sup> на 2р-підрівень, він досягає стійкої восьмиелектронної конфігурації наступного благородного газу неону, тому в своїх сполуках з іншими елементами він має тільки один ступінь окиснення -1, тобто усі похідні фтору, в тому числі кисневмісні, є фторидами.

Серед простих речовин молекулярний фтор F<sub>2</sub> – найсильніший окисник. Він окиснює практично всі прості речовини за винятком інертних газів He, Ne, Ar, а також O<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>, з утворенням фторидів(реакції кисню та азоту з фтором відбуваються лише під час електророзрядів). Вуглець, силіцій, фосфор, сірка, більшість металів у вигляді порошків та багато інших речовин займаються в середовищі фтору за температури 20-300°C.

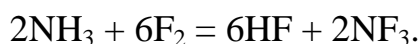
У сполуках зі фтором елементи виявляють свій вищий ступінь окиснення. Наприклад, із сіркою та фосфором фтор реагує навіть за температури скрапленого повітря(-190°C)



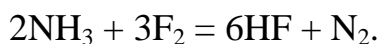
У середовищі фтору горять такі стійкі речовини, як скло(у вигляді вати) та вода:



Взаємодія зі фтором водневих сполук типу NH<sub>3</sub> відбувається енергійно з утворенням фтороводню HF, наприклад, взаємодія фтору з аміаком за низьких температур відбувається за такою схемою:



За високих температур та умов термічної нестійкості NF<sub>3</sub> реакція відбувається за рівнянням:



Винятково висока хімічна активність фтору зумовлена низкою причин.

По-перше, для фтору характерна значна міцність зв'язків, які він утворює з іншими елементами, наприклад E<sub>H-F</sub> = 565кДж/моль, E<sub>Si-F</sub> = 582 кДж/моль. Це зумовлено великою електронегативністю фтору та малим розміром його атома, що забезпечує значний внесок іонної частки в утворенні ним ковалентні зв'язки.

По-друге, внаслідок малої міцності зв'язку в молекулах F<sub>2</sub> реакції за участю фтору відбуваються з малою енергією активації(E<sub>a</sub> ≤ 4 кДж/моль), що зумовлює високу швидкість процесів.

### Сполуки.

**Фтороводень.** Взаємодія між фтором і воднем відбувається з вибухом навіть у темряві і за низьких температур за механізмом радикальних процесів. Безбарвне полум'я, яке виникає під час взаємодії вихідних речовин, може досягати температури 4500°C:



тому ця реакція не має практичного застосування.

Фтороводень отримують взаємодією фториду кальцію(*флюориту*) з концентрованою сірчаною кислотою під час нагрівання:



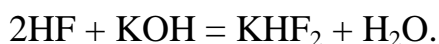
Для лабораторного добування чистого фтороводню HF та фторидів металів зручно використовувати процес термінового розкладу гідрофторидів:



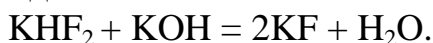
*Фтороводень* – безбарвна речовина ( $t_{\text{кип}} = 19,52^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = -83,36^{\circ}\text{C}$ ). за температури, що перевищує температуру кипіння, HF є безбарвним, дуже отруйним газом. Небезпечна робота з фтороводнем посилюється тим, що він має повітряно слабкий запах. Потрапляння рідкого HF на шкіру спричиняє найтяжче ураження, оскільки він легко розчиняє білки і глибоко проникає в тканини. При цьому виникають дуже болісні й тяжкі опіки, що довго гояться (особливо під нігтями).

Фтороводень необмежено розчиняється у воді при цьому виділяється значна кількість теплоти.

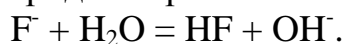
На відміну від інших дуже сильних галогеноводневих кислот (HCl, HBr, HI) водний розчин фтороводню, який називають *фтороводневою*, або *плавиковою кислотою*, є кислотою середньої сили. Незважаючи на значну частку іонності зв'язку в молекулах HF, вони не забезпечують того рівня дисоціації, якого можна було б очікувати. Аномальну поведінку плавикової кислоти пояснюють великою міцністю зв'язків H-F та здатністю полярних молекул HF до асоціації за рахунок утворення водневих зв'язків. Система водневих зв'язків закріплює стан атомів водню і тим самим утруднює дисоціацію HF у воді. Отже, дисоціація фтороводню на іони потребує значної додаткової енергії, яка необхідна для розриву водневих зв'язків. Іони  $\text{F}^-$ , які утворюються у первинному акті дисоціації, сполучаються водневими зв'язками з недисоційованими молекулами HF та утворюють складніші частинки. Рівновагу процесів дисоціації фтороводню у водних розчинах можна подати такою схемою:



За подальшого додавання до розчину лугу відбувається поступова нейтралізація гідрофторидів з утворенням фторидів:



Основні розчинні фториди як солі кислоти середньої сили зазначають часткового оборотного гідролізу за аніоном. Так, на відміну від інших галогенідів лужних металів наприклад NaCl, фториди натрію і калію утворюють лужні розчини:

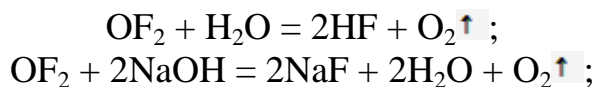


**Сполуки з киснем.** З усіх фторидів кисню за кімнатної температури існує лише  $\text{OF}_2$ , який утворюється за звичайних умов під дією фтору на 2%-й розчин лугу:



Фторид кисню  $\text{OF}_2$  – токсичний газ світло-жовтого кольору з характерним запахом фтору.

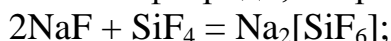
Фторид  $\text{OF}_2$  стійкий до температури  $200^{\circ}\text{C}$ . Він погано розчиняється у воді. За кімнатної температури дуже повільно реагує з водою і досить швидко – з лужними розчинами з виділенням кисню:

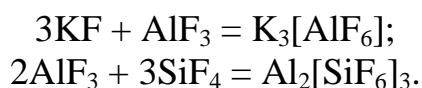


Фториди поділяються на основні, кислотні та амфотерні:



Основні та кислотні фториди під час взаємодії між собою або з амфотерними фторидами утворюють аніонні комплексні фториди, наприклад:





**Застосування.** Фтороводень використовують як вихідну сировину для добування більшості неорганічних та органічних сполук фтору. Значна частина HF йде на виробництво фторполімерів.

Завдяки високій окиснювальній здатності фторид кисню цікавий як окисник ракетного палива.

## Хлор.

### Загальна характеристика.

Хлор є другим типовим елементом 7 групи. Він розміщений у третьому періоді і порівняно з фтором має більший атомний радіус і, відповідно, менші енергії іонізації та електронегативність, що визначає фізичні й хімічні властивості в хлору та його сполук. Основна його відмінність від фтору полягає в тому, що його атом має вільний d-підрівень, який зумовлює здатність хлору до утворення зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, різко збільшує валентні можливості елемента.

За величиною електронегативності хлор поступається лише фтору та кисню. Приєднання електрона до ізольованого атома хлору супроводжується виділенням енергії, тому для хлору характерний ступінь окиснення -1. На противагу фтору, який не має позитивних ступенів окиснення у хлору, як у менш електронегативного елемента, в разі утворення зв'язків з більш електронегативними атомами можливі ступені окиснення від +1 до +7, окрім +2. Вищий ступінь окиснення відповідає загальному числу валентних електронів.

### Поширення в природі.

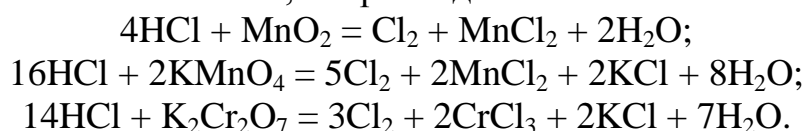
Хлор на Землі є досить поширеним елементом. Він трапляється переважно у вигляді хлоридів – сполук із найстійкішим ступенем окиснення хлору. Найважливішими мінералами є *кам'яна сіль (галіт) NaCl*, *сильвін KCl*, *сильвініт NaCl·KCl*, *карналіт KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O*, *бішофіт MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O*.

### Проста речовина.

#### Добування.

У промисловості хлор добувають електролізом концентрованих водних розчинів NaCl (значно рідше – інших хлоридів або розплавів).

У лабораторних умовах хлор зазвичай добувають окисненням концентрованої соляної кислоти сильними окисниками, наприклад:



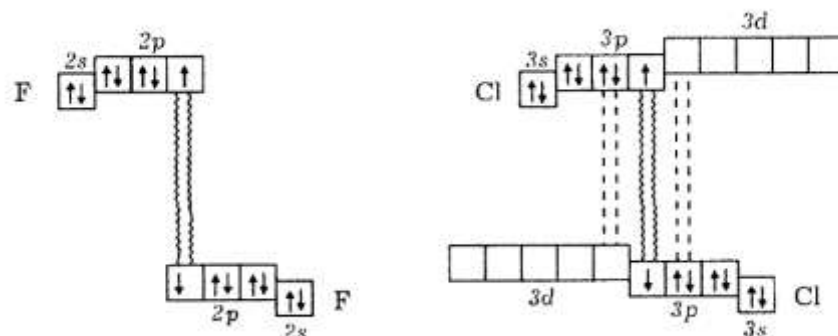
Перша з наведених реакцій цікава тим, що саме за нею в 1774р. К.В.Шеєле вперше добув хлор. Особливість 3 реакції полягає в тому, що вона відбувається лише під час нагрівання (внаслідок близьких значень стандартних електродних потенціалів напівреакції) і припиняється за звичайних умов. Це забезпечує її зручність для лабораторного добування хлору.

### Фізичні властивості.

За звичайних умов хлор – *жовто-зелений газ з різким запахом*. Токсичний, гранично допустима концентрація хлору в повітрі становить 0,005 мг/дм<sup>3</sup>, що відповідає 0,00003% (за об'ємом, концентрація 2 мг/дм<sup>3</sup> викликає швидку смерть).

Рідкий хлор спричиняє тяжкі опіки, а газоподібний сильно подразнює різні органи організму людини, особливо очі та дихальні шляхи. Він взаємодіє з водою, що міститься в очах, легенях і слизових оболонках органів дихання й утворює з нею соляну і хлорноватисту кислоти. Симптомами отруєння хлором є печіння в очах та органах дихання, безперервний кашель.

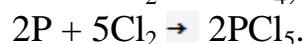
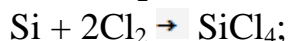
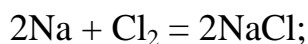
Молекула хлору Cl<sub>2</sub> складається з 2-х атомів, неполярна. Енергія зв'язку Cl-Cl у ній значно перевищує енергію зв'язку в молекулі F<sub>2</sub>. Це зумовлено низкою причин. З одного боку, як було зазначено вище, в молекулі F<sub>2</sub> незв'язуючі електронні пари обох атомів відштовхуються сильніше, ніж у більшій за розміром молекулі Cl<sub>2</sub>. З іншого боку в молекулі хлору зв'язок між атомами значно зміцнюється, завдяки додатковому π-зв'язуванню за рахунок неподіленої пари електронів одного атома та вільної 3d-орбіталі другого. Додаткове π-зв'язування виникає за донорно-акцепторним механізмом, коли кожний атом хлору одночасно є і донором, і акцептором електронної пари (*даєтний зв'язок*) у цьому разі відбувається лише часткове перенесення електронної густини на d-орбіталь атома-партнера за зв'язком, і тому кратність зв'язків менша за 1,5. Згідно з методом валентних зв'язків додаткове π-зв'язування в молекулі Cl<sub>2</sub> можна подати такою схемою (для порівняння поряд наведено також схему молекули F<sub>2</sub>):



Хлор обмежено розчиняється у воді (за звичайних умов 2 об'єми хлору розчиняються в 1 об'ємі води). Такий слабкий насичений розчин хлору у воді називається *хлорною водою*.

### Хімічні властивості.

Хлор активний окисник, він безпосередньо взаємодіє з більшістю неметалів (крім благородних газів, вуглецю, азоту та кисню), а також з переважною більшістю металів, легко окиснює більшість складних речовин. Наприклад, натрій миттєво згоряє в середовищі хлору, під час нагрівання окиснюються інші прості речовини:



За кімнатної температури сухий хлор не реагує із залізом, тому його зберігають і транспортують у сталевих балонах. Цю саму хімічну властивість хлору використовують для зняття олова з консервних банок: олово взаємодіє із сухим хлором, а залізо – ні.

У водному розчині хлору відбувається оборотна реакція його самоокиснення-самовідновлення (диспропорціювання) з утворенням двох кислот – *соляної* HCl та *хлорноватистої* HOCl:

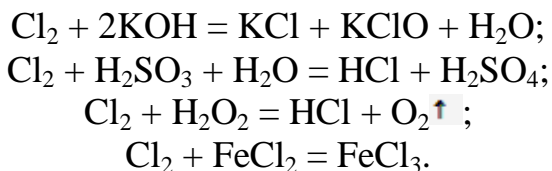


Кислоти HCl та HOCl можуть взаємодіяти між собою з утворенням хлору і води, тому ця реакція оборотна. Стан рівноваги відновлюється, коли прореагує близько 1/3



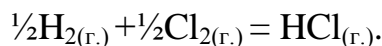
розчинного хлору. З цієї причини концентрація хлорноватистої кислоти в розчині досягає лише 0,03 моль/л, тобто за кімнатної температури в насиченому водному розчині хлору близько 70% хлору перебуває у вигляді  $\text{Cl}_2$ , решта – взаємодіє за наведеною нижче реакцією.

У разі додавання лугів за рахунок зв'язування протонів рівновага зміщується вправо, тому розчинення хлору в лужному середовищі практично повністю завершується утворенням продуктів нейтралізації кислот – *хлоридів і гіпохлоритів*:



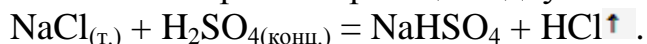
### Сполуки.

**Хлороводень.** У промисловості чистий хлороводень добувають взаємодією простих речовин:

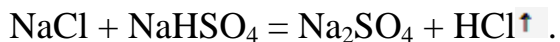


За звичайних умов її швидкість надзвичайно низька, але під час опромінення чи нагрівання які ініціюють утворення вільних радикалів хлору, реакція прискорюється до вибуху.

Хлороводень добувають також за реакцією хлориду натрію з концентрованою сірчаною кислотою. У разі слабкого нагрівання реакція відбувається за схемою:



За високої температури гідросульфат натрію реагує з  $\text{NaCl}$  з утворенням середньої солі:



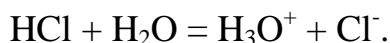
Взаємодія  $\text{NaCl}$  концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  використовують як основний спосіб добування хлороводню в лабораторних умовах.

За нормальних умов хлороводень – безбарвний газ з різким запахом ( $t_{\text{пл}} = -114,2^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = -85,1^\circ\text{C}$ ), важчий за повітря, легко скраплюється за високого тиску. Він димить внаслідок утворення з водяною парою дрібних крапель туману.

Водний розчин хлороводню є дуже сильною *соляною кислотою*:

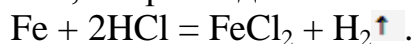


Її протолітична дисоціація відбувається під дією полярних молекул води, які виступають у цій реакції як основи:



Як сильна одноосновна кислота соляна кислота енергійно взаємодіє з багатьма металами та їхніми оксидами з утворенням солей – *хлоридів*.

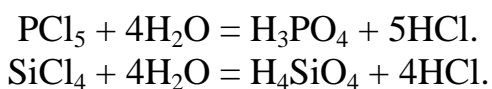
У реакціях окиснення металів акцептором електронів є іон водню, тому в середовищі  $\text{HCl}$  легко розчиняються метали, розміщені в ряду стандартних електродних потенціалів до водню, тобто метали з від'ємними значеннями стандартних електродних потенціалів, наприклад:



Внаслідок високої агресивності соляної кислоти відносно конструкційних металів, насамперед звичайних сталей, її транспортують і зберігають у скляних бутлях.

**Хлориди.** Хлориди металів добувають в основному взаємодією простих речовин, за реакціями обміну та розчинення металів у соляній кислоті. Хлориди неметалів найчастіше отримують безпосередньою взаємодією простих речовин.

Іонні основні хлориди активних металів як солі сильних кислот та основ практично не гідролізують, розчинні іонно-ковалентні амфотерні хлориди зазнають часткового та оборотного гідролізу за катіоном, а кислотні ковалентні хлориди здатні повністю гідролізувати з утворенням солей та відповідної кисневмісної кислоти, наприклад:



### **Хлорнуватиста кислота, гіпохлорити.**

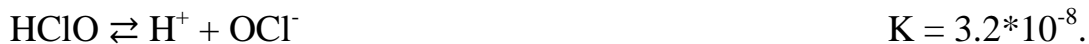
Як зазначалось вище, хлор оборотно диспропорціює у водному розчині з утворенням двох кислот – хлорнуватистої та хлоридної. З цих двох кислот перша є дуже слабкою (слабкіша за вугільну) а друга дуже сильною. Цю різку відмінність у силі кислот використовують для їх розділення. Якщо у воді збовтати порошок крейди  $\text{CaCO}_3$  і після цього пропустити крізь неї  $\text{Cl}_2$ , то хлоридна кислота, яка утвориться реагуватиме з крейдою:



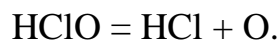
а  $\text{HClO}$  накопичуватиметься в розчині.

Хлорнуватиста кислота  $\text{HClO}$  не виділена в вільному стані й існує тільки у розбавлених розчинах.

Вона належить до слабких кислот:



Для хлорнуватистої кислоти в розчинах властиві 3 різні типи перетворень. Під дією прямого сонячного світла за наявності каталізаторів (наприклад, солей кобальту) або відновників, які здатні легко приєднувати кисень, ця кислота розкладається за реакцією:



За наявності водовідбирних речовин (наприклад,  $\text{CaCl}_2$ ) із хлорнуватистої кислоти можна одержати її ангідрид – оксид хлору(I):



Під час нагрівання хлорнуватиста кислота диспропорціює за схемою



Ангідрид хлорнуватистої кислоти  $\text{Cl}_2\text{O}$  за звичайних умов – жовто-бурий газ із запахом хлору.

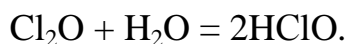
Оксид хлору(I) є дуже нестійкою речовиною, за кімнатної температури він поступово розпадається:



А під час слабого нагрівання – розкладається з вибухом на прості речовини:



Оксид хлору(I) добре розчиняється у воді і лише частково реагує з нею з утворення хлорнуватистої кислоти:



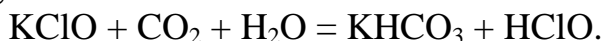
Солі хлорнуватистої кислоти (*гіпохлорити*) за звичай добуваються за реакціями диспропорціювання хлору у відповідних холодних лужних розчинах.



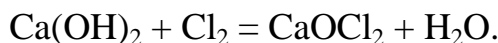
Наприклад, під час пропускання хлору крізь холодний розчин КОН утворюється суміш солей хлорноватистої та соляної кислоти:



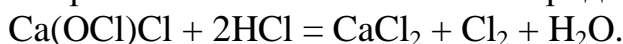
Висока окиснювальна активність цього розчину, який називають *жавелевою водою* і використовують переважно як вибілювальний реагент, зумовлена тим, що гіпохлорит калію легко розкладається вже під дією  $\text{CO}_2$  повітря з утворенням дуже сильного окисника – хлорноватистої кислоти  $\text{HClO}$ :



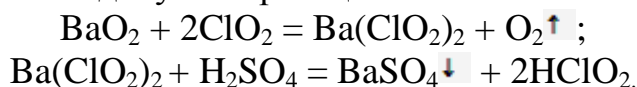
У разі обробки сухого гашеного вапна утворюється так зване *білильне* або *хлорне вапно*:



Головним його компонентом є *хлоридгіпохлорит кальцію* – змішана сіль соляної та хлорноватистої кислот. Це – білий порошок з різким запахом, який має сильні окиснювальні властивості. Хлорне вапно окиснює навіть хлоридну кислоту:



**Хлориста кислота, хлорити.** *Хлориста кислота*  $\text{HClO}_2$  у вільному стані не виділена, вона відома тільки у розбавлених розчинах, під час зберігання яких дуже швидко розкладається. Її можна добути за реакціями:



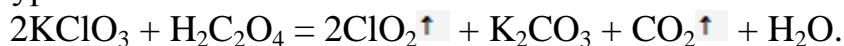
Хлориста кислота – це одноосновна кислота середньої сили:



Ангідрид хлористої кислоти не відомий. Розкладається хлориста кислота досить складно:

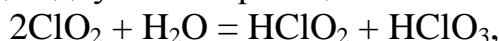


**Оксид хлору(IV).** У лабораторних умовах  $\text{ClO}_2$  добувають відновленням хлорату калію щавлевою кислотою під час нагрівання зволоженої суміші вихідних речовин до температури  $60^\circ\text{C}$ :



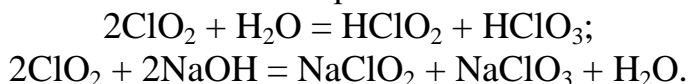
За звичайних умов оксид хлору(+4) – *отруйний зеленкувато-жовтий газ* з різким запахом він добре розчиняється у воді. Розбавлені розчини у темряві стійкі, а в світлі повільно розкладаються.

Під час розчинення у воді відбувається реакція:



отже,  $\text{ClO}_2$  є ангідридом 2 кислот.

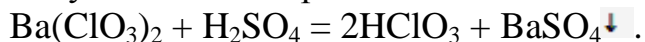
Оксид хлору(IV)  $\text{ClO}_2$  – ендотермічна сполука ( $\Delta H_{f, 298}^0 = 105\text{кДж/моль}$ ), тому під час слабкого нагрівання або контакту з відновниками розкладається з вибухом на прості речовини. У зв'язку з цим його не транспортують, а виробляють на місці споживання. Він є сильним окисником, що зумовлює його застосування для вибілювання тканин, целюлози та інших матеріалів.



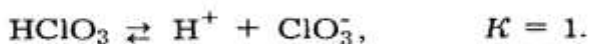
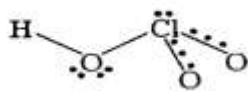
**Хлорновата кислота. Хлорати.** Оксид хлору(V)  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  невідомий, але існують відповідна йому *хлорновата кислота*  $\text{HClO}_3$  та її солі – *хлорати*. Кислоту  $\text{HClO}_3$  у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 40%. Розбавлений розчин

$\text{HClO}_3$  стійкий, концентрована  $\text{HClO}_3$  - нестійка і досить легко розкладається із сильним вибухом.

Хлорнувату кислоту добувають дією сірчаної кислоти на хлорат барію:

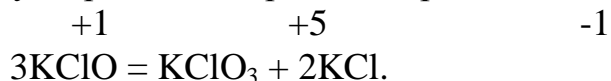


У водних розчинах  $\text{HClO}_3$  - сильна одноосновна кислота:



У водному розчині вона практично повністю дисоціює.

За підвищеної температури гіпохлорити, які утворюються внаслідок диспропорціювання хлору в холодних лужних розчинах, розкладаються за реакцією самоокиснення-самовідновлення з утворенням хлоратів, наприклад:



Найбільш практичне значення має хлорит калію  $\text{KClO}_3$  (*бертолетова сіль*), який добувають за реакцією:



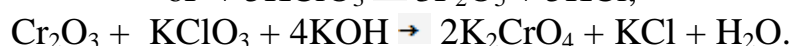
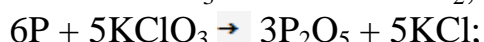
Розчини хлорнуватої кислоти мають сильні окиснювальні властивості. Під час контакту з ними папір, вата та інші подібні матеріали займаються.

За властивостями  $\text{HClO}_3$  нагадують азотну кислоту, зокрема її суміші з  $\text{HCl}$  - сильний окисник типу царської горілки, хоча загалом розчини  $\text{HClO}_3$  та її солей мають меншу окиснювальну здатність порівняно з розчинами хлорнуватої і хлористої кислот та їх солей.

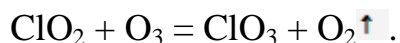
Під час нагрівання хлорати плавляться, а за температури близько  $400^\circ\text{C}$  починають розкладатися. В цьому разі відбуваються 2 паралельні екзотермічні реакції:



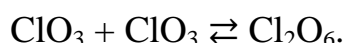
З розчинами, які легко окиснюються (сірка, фосфор, цукор тощо), вони утворюють суміші, які легко вибухають (навіть від удару):



**Оксид хлору(VI).** Оксид хлору(VI)  $\text{ClO}_3$  утворюється внаслідок окиснення озоном оксиду хлору(4):



Молекула  $\text{ClO}_3$  парамагнітна. Наявність непарного числа валентних електронів зумовлює її значну здатність до утворення діамагнітного димеру  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ . Стан рівноваги:



За звичайних умов оксид хлору(VI) - оліїста рідина темно-червоного кольору, яка повністю складається з молекул  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ . Він менш леткий і вибухонебезпечний, ніж інші оксиди хлору. Вже за кімнатної температури цей оксид поступово розкладається:



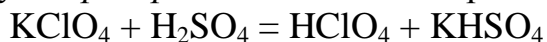
А за наявності органічних відновників - вибухає. З водою взаємодія відбувається дуже енергійно, внаслідок чого утворюються хлорнувата та хлорна кислоти:



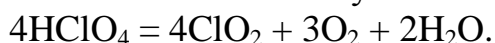
Отже,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  є змішаним ангідридом двох кислот. У лужних розчинах внаслідок перебігу процесу диспропорціювання утворюється суміш солей цих кислот:



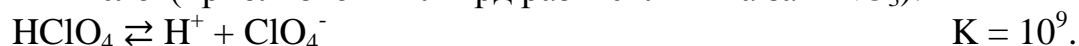
**Хлорна кислота, перхлорати.** Хлорна кислота  $\text{HClO}_4$  відома у вільному стані. Її добувають за реакцією обміну з *перхлоратів* дією концентрованої сульфатної кислоти:



Чиста хлорна кислота  $\text{HClO}_4$  – рухлива безбарвна рідина. Її водні розчини дуже стійкі, а 100% хлорна кислота малостійка і часто вибухає:



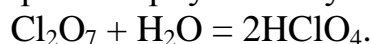
Хлорна кислота одноосновна, у водних розчинах є найсильнішою з усіх відомих кисневмісних кислот (приблизно в мільярд разів сильніша за  $\text{HNO}_3$ ):



За кімнатної температури оксид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  – оліїста безбарвна рідина. Внаслідок високої ендотермічності  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  вибухає від удару чи нагрівання до температури понад  $120^\circ\text{C}$ :



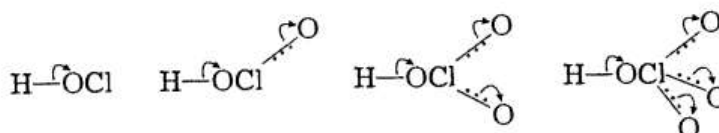
Сильні вибухи спричиняє також його контакт з речовинами, які здатні окиснюватися. Водночас оксид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  – найстабільніший з усіх оксидів хлору. Під час розчинення у воді він повільно утворює хлорну кислоту:



Зростання сили кислоти в напрямку від хлорнуватої до хлорної:

Кислота	$\text{HClO}$	$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$
K	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	1	$10^9$

Зумовлене тим, що зі збільшенням числа більш електронегативних атомів кисню в кислотному залишку електронна хмара молекули все більше притягується до них і полярність зв'язку Н-О зростає:



**Застосування.** Хлор у величезних кількостях використовують для хлорування органічних речовин, у тім числі для виробництва 1,2 – дихлоретану, хлороформу, різних типів барвників.

Хлорнуватиста кислота, гіпохлорити натрію, калію та кальцію, а також хлорити використовують для вибілювання тканин і паперу, дезінфекції.

Хлорат калію (*бертолетова сіль*) як окисник входить до складу вибухових речовин, запалювальних сумішей для голівак сірників, лабораторного добування кисню.

## Бром, йод, астат.

### Поширення в природі.

Бром та йод є досить поширеними на Землі елементами.

Основним джерелом елементів є броміди та йодиди. Так, подібно до хлору бром трапляється на землі переважно у вигляді бромідів калію, натрію, магнію. Вони містяться у водах деяких солоних озер, морській воді.

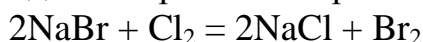
Сполуки йоду відіграють важливу роль у регулюванні обміну речовин у живих організмах. В організмах тварин він накопичується переважно у щитовидній залозі.

### **Прості речовини.**

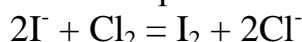
#### **Добування.**

Оскільки на Землі галогени трапляються практично тільки у вигляді галогенідів, то добування простих речовин цих елементів полягає в окисненні їхніх природних сполук.

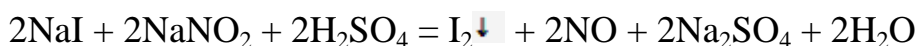
Бром добувають з морської води, води солоних озер, з відходів калійного виробництва. Окисненням бромідів, які в них містяться, хлором з наступною відгонкою броду  $\text{Br}_2$  струменем водяної пари та повітря:



Йод добувають переважно з бурових вод, покладів селітри  $\text{NaNO}_3$  або золи морських водостей, окисненням йодидів хлором з подальшою адсорбцією йоду  $\text{I}_2$  активованим вугіллям або видобуванням повітрям чи екстракцією:



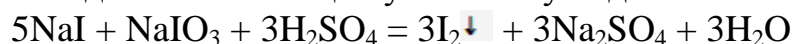
Для добування йоду з йодидів бурових вод їх піддають окисненню хлором або нітрином натрію:



Йод, який виділяється, адсорбують активованим вугіллям. Для його вилучення адсорбат обробляють гарячим розчином  $\text{NaOH}$ , внаслідок чого відбувається реакція



Утворений розчин підкислюють за цих умов знову виділяється вільний йод:



#### **Фізичні властивості.**

За звичайних умов бром – темно-червона рідина, а його пара має жовто-бурий колір та різкий запах. Він обмежено розчиняється у воді та краще – у багатьох органічних розчинниках (спирті, ефірі, бензолі, тощо).

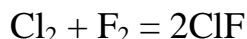
Йод за звичайних умов – фіолетово-чорна кристалічна речовина з ромбічною граткою, яка побудована з молекул  $\text{I}_2$ , та металічним блиском. Під час нагрівання він легко сублимує з утворенням фіолетової пари, яка складається з молекул  $\text{I}_2$ . Йод погано розчиняється у воді, набагато краще – в органічних розчинниках, наприклад у спирті.

#### **Хімічні властивості.**

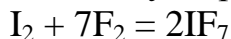
Бром за хімічною активністю поступається хлору, але все-таки є досить ефективним окисником. Під час взаємодії з металами та неметалами він утворює броміди. Бром безпосередньо не реагує лише з киснем, азотом, вуглецем та благородними газами. Окиснювальна здатність йоду менша тому з багатьма елементами він безпосередньо не взаємодіє, а з деякими реагує тільки за підвищених температур.

Послаблення окиснювальної здатності в ряду галогенів можна проілюструвати їх реакціями з воднем. Взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом навіть у темряві та за дуже низької температури. Хлор з воднем реагує енергійно, але початок реакції необхідно ініціювати нагріванням чи опроміненням. Утворення бромоводню  $\text{HBr}$  з простих речовин броду і водню відбувається досить повільно і лише під час нагрівання. Реакція ж йоду з воднем потребує підвищеної температури, за якої значна частина  $\text{HI}$  знову розкладається на вихідні речовини, тобто взаємодія не йде до кінця, в системі встановлюється рівновага.

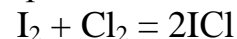
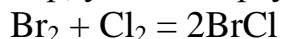
Як уже зазначалося, кожний попередній галоген здатний окиснювати наступні галогени та їхні галогеніди. Так, у разі нагрівання сухого хлору зі фтором (за температури понад 270°C) утворюється газоподібний *монофторид хлору*:



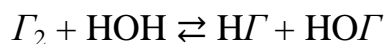
Аналогічно реагує із фтором і бром, а йод утворює *гептафторид йоду*:



Хлор, у свою чергу, здатний окиснювати решту галогенів, наприклад:



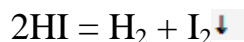
У разі розчинення бром та йоду у воді встановлюється рівновага гідролітичного диспропорціювання:



Порівняно з хлором стан рівноваги для бром та йоду сильніше зміщений вліво (константи рівноваги становлять: для хлору  $K=4 \cdot 10^{-4}$ , для бром  $K=7,2 \cdot 10^{-9}$ , для йоду  $K=2,0 \cdot 10^{-13}$ ). Зміщення стану рівноваги у бік утворення вихідної речовини в ряду  $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$  пояснюється тим, що в цьому ряду значно зростає відповідна здатність галогенід-іонів, внаслідок чого полегшується їх окиснення другим продуктом диспропорціювання (НОГ) з утворенням вихідного галогену ( $\text{I}_2$ ) та води.

### Сполуки.

**Галогеноводні.** У ряду  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  в міру зростання радіусів атомів галогенів закономірно збільшується довжина зв'язку і зменшується його енергія. Послаблення зв'язку Н-Г у наведеному ряду зумовлене зменшенням ступеня перекривання електронних орбіталей атомів водню та галогену, при чому сама ділянка перекривання розміщується на більшій відстані від ядра атома галогену і сильніше екранується більшим числом проміжних енергетичних рівнів. З цієї причини термічна стійкість галогеноводнів знижується. Так, якщо фтороводень розкладається лише за дуже високих температур (близьки 3500°C), то йодоводень значною мірою розкладається вже за температури 300°C:



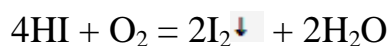
Молекули НГ полярні. В ряду  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  електричний момент диполя закономірно зменшується, що зумовлено зменшенням різних електронегативностей атомів водню та галогену. Зменшення ефективних зарядів на атомах свідчить про зростання ступеня ковалентності зв'язку. Одночасно внаслідок збільшення розмірів атомів та довжин зв'язку у такій самій послідовності зростає здатність молекул галогеноводнів до поляризації. Це зумовлює підвищенням в ряду  $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  температур плавлення і кипіння галогеноводнів, тоді як  $\text{HF}$  не підлягає цій залежності. Як зазначалося вище його відносно високі температури плавлення і кипіння зумовлені міцною асоціацією молекул (навіть у паровій фазі під час кипіння) за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

Водні розчини галогеноводнів – сильні кислоти, сила яких зростає в ряду  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ . Це визначається передусім позбавленням міцності хімічного зв'язку в їх молекулах та посиленням здатності до поляризації. На відміну від фтороводневої кислоти, хлоро-, бром- та йодоводнева кислоти є дуже сильними неорганічними кислотами, які повністю дисоціюють на іони в водних розчинах.

В окисно-відновних реакціях кислоти НГ можуть бути як окисниками, так і відновниками. Перша їх властивість зумовлена наявністю іонів водню  $\text{H}^+$ , які можуть приймати електрони від металів, розміщених у ряду електрохімічних потенціалів до

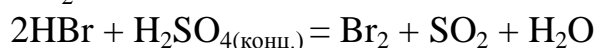
водню ( $E_{Me^{n+}/Me}^0 < 0$ ), друга – іонів галогену, які мають найнижчий із можливих для них ступенів окиснення(-1).

Відновна здатність галогеноводнів закономірно зростає в ряду HF – HCl – HBr – HI. Так, відновна здатність HF наскільки мала, що не виявляється у звичайних хімічних реакціях. Хлорид-іони вже можна окиснити з використанням не тільки електрохімічних процесів, а й сильних окисників типу MnO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, тощо. Найбільшу відновну активність має йодоводень. У водному розчині він повільно окиснюється молекулярним киснем уже за звичайної температури (під дією світла реакція сильно прискорюється), тому його розчин поступово буріє від йоду, який виділяється:

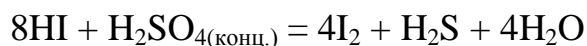


Бромоводнева кислота взаємодіє з киснем значно повільніше, а хлороводнева – не окиснюється молекулярним киснем.

Аналогічні залежності спостерігаються також у відношенні галогеноводнів до концентрованої сірчаної кислоти. Так, HF і HCl з нею не взаємодіють, тому їх добувають дією H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на відповідні солі. Бромоводень відновлює концентровану H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> під час нагрівання до SO<sub>2</sub>:



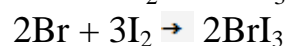
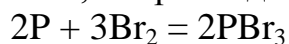
А йодоводень, який є сильнішим відновником відновлює сірку(6) до вільної сірки і навіть до H<sub>2</sub>S:



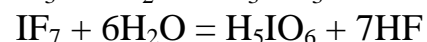
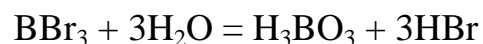
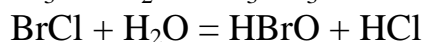
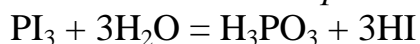
Внаслідок перебігу цих реакцій HBr та HI не можна добувати взаємодією їх солей з концентрованою H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Галогеніди.** Більшість бромідів та йодидів металів добре розчиняються у воді, малорозчинними є сполуки міді(I), срібла, свинцю, ртуті. Розчинність у воді іонних галогенідів за звичай зростає у послідовності фторид < хлорид < бромід < йодид. Такий порядок спостерігається у галогенідів лужних та лужноземельних металів.

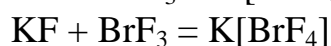
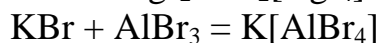
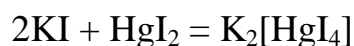
З неметалами галогени утворюють сполуки з ковалентним зв'язком. Найчастіше їх добувають взаємодією простих речовин, наприклад:



За своєю хімічною природою іонні галогеніди є основними, іонно-ковалентні – амфотерними, ковалентні – кислотними сполуками. Оскільки хлориди, броміди та йодиди лужних і лужноземельних металів – солі сильних кислот та основ то у водному розчині вони не піддаються гідролізу. Іонно-ковалентні галогеніди, наприклад AlCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> гідролізують за катіоном слабкої основи. Ковалентні галогеніди у воді гідролізують повністю з утворенням галогеноводневої та відповідно іншої кислоти, тобто вони є *галогенангідридами* кислот, наприклад:

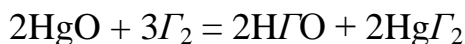


Внаслідок взаємодії між галогенідами різної хімічної природи утворюються комплексні сполуки, наприклад:





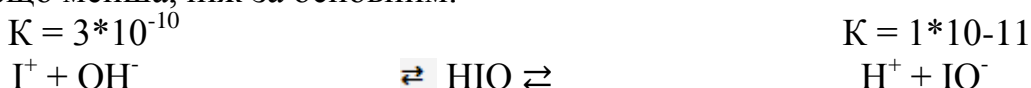
**Бромнуватиста та йоднуватиста кислоти.** Бромнуватиста  $\text{HBrO}$  та йоднуватиста  $\text{HIO}$  кислоти утворюються під час диспропорціонування галогенів у воді. У вільному стані вони не виділені, існують тільки у розбавлених розчинах. Як і хлорнуватисту кислоту, їх добувають обробкою оксиду ртуті(II) бромною або йодною водою:



$\text{HGO}$  – слабкі одноосновні кислоти, їх сила зменшується в такій послідовності:

Кислота	<b><math>\text{HClO}</math></b>	<b><math>\text{HBrO}</math></b>	<b><math>\text{HIO}</math></b>
K	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$

Це пояснюють зростанням у цьому напрямку радіуса атома галогену, відповідним зменшенням його електронегативності, внаслідок чого знижується полярність і зростає міцність зв'язку  $\text{H-O}$ . Дуже слабка йоднуватиста кислота виявляє властивості амфотерного гідроксиду, причому константа дисоціації  $\text{HIO}$  за кислотним типом навіть дещо менша, ніж за основним:



Кислоти  $\text{HGO}$  є сильними окисниками. У ряду  $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$  окиснювальна здатність зменшується, що зумовлено зниженням електронегативності атомів кислотоутворювача. В цій самій послідовності також закономірно зменшується стандартні електродні потенціали реакцій

Кислота	<b><math>\text{HClO}</math></b>	<b><math>\text{HBrO}</math></b>	<b><math>\text{HIO}</math></b>
$E^0, \text{В}$	1.63	1.59	1.45

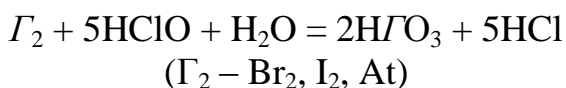
Для  $\text{HBrO}$  та  $\text{HIO}$  подібно до  $\text{HClO}$ , характерні реакції диспропорціонування за схемою:



Ця реакція відбувається повільно з хлорнуватистою кислотою  $\text{HClO}$ , а з бромнуватистою та йоднуватистою кислотами її швидкість сильно зростає.

### **Бромнувата та йоднувата кислоти.**

Бромнувату  $\text{HBrO}_3$  та йоднувату  $\text{HIO}_3$  кислоти одержують дією сильних окисників на відповідні галогени:

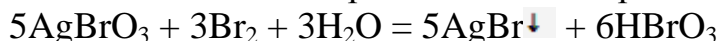


Йоднувату кислоту зазвичай добувають взаємодією йоду з міцною азотною кислотою:



Під час концентрування добутого розчину та його охолодження виділяються безбарвні кристали  $\text{HIO}_3$  з температурою плавлення  $110^\circ\text{C}$ .

Розчини бромнуватої кислоти можна отримати також за реакцією



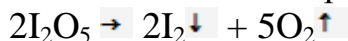
Кислоту  $\text{HBrO}_3$  у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 50%(мас.),  $\text{HIO}_3$  існує у вільному стані. Отже, в послідовності  $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$  стійкість кислот зростає.

Йоднувата кислота внаслідок тривалого нагрівання ( $120^\circ\text{C}$ ) розкладається з утворенням ангідриду:



Для кислот  $\text{HClO}_3$  та  $\text{HBrO}_3$  ангідриди не відомі.

Йоднуватий ангідрид  $I_2O_5$  – дуже гігроскопічна безбарвна кристалічна речовина, яка зазвичай має рожевий або жовтуватий відтінок внаслідок наявності слідів йоду. З водою він утворює кислоту. На відміну від оксидів інших галогенів  $I_2O_5$  – термодинамічна стійка сполука, розкладається тільки в разі нагрівання до  $300^\circ C$ :

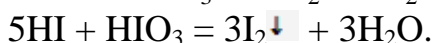
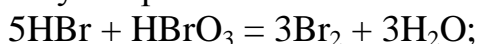


Загалом  $HGO_3$  – сильні одноосновні кислоти, їх сила зменшується в напрямку від хлорнуватої до йоднуватої кислоти:

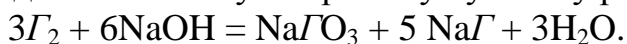
Кислота	$HClO_3$	$HBrO_3$	$HIO_3$
$K$	1	$2 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$

Така послідовність зміни сили кислот зумовлена послабленням електронегативності атома галогену, що спричинює зменшення полярності зв'язку  $H-O$  та його здатність до дисоціації під дією полярних молекул води.

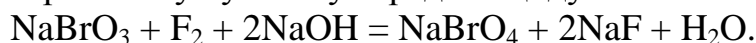
Кислоти  $HGO_3$  мають окиснювальні властивості, їх активність закономірно послаблюється в ряду  $HClO_3 - HBrO_3 - HIO_3$ , тобто в напрямку зменшення електронегативності атома галогену та зростання стійкості сполук:



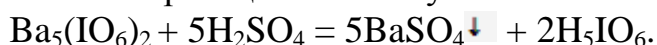
Загальний метод добування солей цих кислот полягає у проведенні процесу диспропорціювання відповідного галогену в гарячому лужному розчині:



**Бромна та йодна кислоти.** У ряду сполук  $Cl(VII) - Br(VII) - I(VII)$  для бромну чітко простежується вторинна періодичність зумовлена значним ефектом d-стиснення. З цієї причини, на відміну від хлору та йоду ступінь окиснення +7 для бромну не характерний, тому існування *бромної кислоти*  $HBrO_4$  було вперше доведено лише у 1968р. цю кислоту не виділено у вільному стані. Солі бромної кислоти (*пербромати*) отримують окисненням броматів у лужному середовищі дуже сильними окисниками:



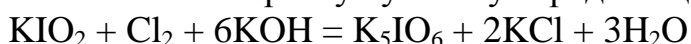
*Йодна кислота* – гігроскопічна кристалічна речовина ( $t_{пл} = 130^\circ C$ , з розкладом). Її добувають з відповідних солей за реакціями обміну:



Або електролітичним окисненням йоднуватої кислоти у водному розчині:



В свою чергу солі йодної кислоти, як зазначалось вище, отримують термічним розкладом йодатів або їх окисненням хлором у лужному середовищі:



**Застосування.** Бром використовують для виробництва фотоматеріалів, бром-органічних сполук, барвників, фармацевтичних препаратів. Бромна вода – насичений розчин  $Br_2$  у воді. (3,5%(мас.)  $Br_2$ ) є окисником і бромувальним агентом. Бромід срібла, який добувають взаємодією брома із сріблом або  $AgNO_3$  з  $KBr$  чи  $HBr$ , широко використовують як компонент світлочутливого шару фотопаперу, кіно- і фотоплівок.

Йод використовують як антисептик у медицині.

### **p-елементи VIII групи.**

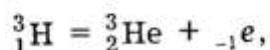
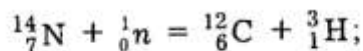
**БЛАГОРОДНІ ГАЗИ.** До p-елементів VIII групи належать *гелій He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe та радон Rn*, які складають головну підгрупу.

Атоми цих елементів мають завершені зовнішні електронні шари, тому електронна конфігурація валентних підрівнів їх атомів в основному стані має вигляд  $1s^2(\text{He})$  та  $ns^2np^6$  (решта ел.). завдяки дуже високій стійкості електронних конфігурацій вони загалом характеризуються великими значеннями енергій іонізації та хімічною інертністю, тому їх ще називають *благородними(інертними) газами*. У вільному стані вони існують у вигляді атомів(одноатомних молекул). Атоми гелію( $1s^2$ ), неону( $2s^22p^6$ ) та аргону( $3s^23p^6$ ) мають особливо стійку електронну будову, тому сполуки валентного типу для них невідомі.

Криптон( $4s^24p^6$ ), ксенон( $5s^25p^6$ ) та радон( $6s^26p^6$ ) відрізняються від попередніх благородних газів більшими розмірами атомів та відповідно меншими енергіями іонізації. Вони здатні утворювати сполуки, які найчастіше мають низьку стійкість.

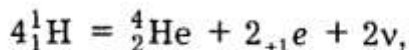
### Поширення в природі.

Благородні гази на Землі містяться переважно в атмосфері. Гелій утворюється під час розпаду радіоактивних елементів. Так, у разі радіоактивного розпаду 1г урану утворюється  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$  нукліда  ${}^4_2\text{He}$  в рік. Гелій у помітних кількостях міститься у природному газі та газі, який виділяється з нафтових свердловин, у мінералах і самородних металах. Нуклід  ${}^3_2\text{He}$  утворюється внаслідок перебігу ядерних реакцій, які ініціюються космічними випромінюваннями, наприклад:



Де  ${}_{-1}e$  – електрон.

Гелій належить до найпоширеніших (після водню) елементів космосу. У величезних кількостях він є на Сонці і зорях. Накопичення  ${}^4_2\text{He}$  у Всесвіті спричиняє головна термоядерна реакція, яка слугує джерелом сонячної та зоряної енергії:



де  ${}_{+1}e$  — позитрон,  $\nu$  — нейтрино.

Аргон – найпоширеніший на Землі благородний газ основна маса якого зосереджена в атмосфері.

Криптон і ксенон містяться в повітрі, деякі ізотопи криптону та ксенону утворюються під час розкладу урану.

Радон – радіоактивний хімічний елемент. Він утворюється внаслідок радіоактивного розпаду радію.

### Прості речовини.

#### Добування.

У промисловості в найбільших кількостях добувають аргон та гелій, у набагато менших – інші благородні гази.

Аргон добувають у процесі розділення повітря за його глибокого охолодження, а також з відходів газів синтезу аміака.

Гелій виділяється із природних газів методом глибокого охолодження. В цьому разі метан та інші складові газової суміші скраплюються, а гелій, який має нижчу порівняно з ними температуру кипіння залишається у газоподібному стані.

Криптон і ксенон у промисловості добувають фракційним розділенням рідкого повітря.

Радон зазвичай одержують із солей радію.

**Фізичні властивості.** Благородні гази у вигляді простих речовин складаються з одноатомних молекул, що зумовлено завершеністю електронних оболонок їх атомів, тому двохатомних молекул зі зв'язками між власними атомами вони не утворюють.

Енергетична стійкість електронної конфігурації атомів цих елементів є причиною високої енергії іонізації їх атомів, від'ємного значення енергії спорідненості до електрона та малої здатності електронних оболонок до деформації під дією зовнішнього електричного поля. Тому в конденсованому стані простих речовин сили дисперсійної взаємодії між частинками дуже слабкі й за звичайних умов всі благородні гази є безбарвними газоподібними речовинами з низькими температурами і теплотами плавлення і кипіння. З цих самих причин вони мають малу розчинність у воді.

Водночас від гелію до радону в міру збільшення атомних радіусів елементів підвищується здатність до поляризації їх атомів, закономірно зростають температури і теплоти плавлення і кипіння простих речовин, розчинність у воді.

Найменш поляризований гелій характеризується найнижчими температурами плавлення і кипіння. Він гірше від інших гізів розчиняється у воді.

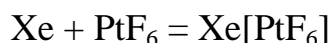
### **Хімічні властивості.**

За звичайних умов гелій, неон та аргон – хімічно інертні речовини. Тільки в разі сильного збудження атомів, наприклад у високотемпературному газовому стані, гелій та неон здатні утворювати молекулярні іони  $\text{He}_2^+$  і  $\text{Ne}_2^+$ . Можливість їх існування пояснюється методом молекулярних орбіталей:



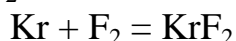
але за звичайних умов такі іони не стійкі, легко захоплюють електрон, якого не вистачає, і перетворюють на 2 нейтральні атоми.

Можливість існування сполук решти благородних газів вперше було доведено у 1962р., коли американський хімік Н.Бартлет синтезував *гексафтороплатинат ксенону*.



Невдовзі було отримано інші подібні речовини –  $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$ ,  $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$ , а також фториди ксенону.

Криптон, ксенон та радон здатні безпосередньо реагувати зі фтором. Криптом під час окиснення фтором утворює  $\text{KrF}_2$ :



Продукти окиснення ксенону фтором залежать від складу суміші вихідних речовин, тривалості та умов взаємодії. У разі нагрівання ксенону зі фтором за атмосферного тиску утворюється переважно тетрафторид ксенону  $\text{XeF}_4$ , а за умов надлишку фтору та тиску 6 Мпа – гексафторид ксенону  $\text{XeF}_6$ .

Більш активний та найбільш досліджений ксенон у своїх досить численних складних сполуках виявляє широкий спектр ступенів окиснення, найчастіше +2, +4, +6, +8.

### **Сполуки.**

#### **Сполуки ксенону, криптону та радону.**

Оксид  $\text{XeO}_3$  – тверда дуже вибухонебезпечна речовина (вибухає за слабкого нагрівання або удару), її молекула має пірамідальну будову. За кімнатної температури він поступово розкладається на прості речовини. Цей оксид розчиняється у воді,

виявляючи властивості кислотного оксиду. У водному розчині встановлюється рівновага:



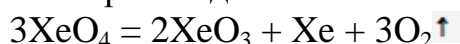
У нейтральному середовищі рівновага значно зміщена вліво, а в сильно лужному – вправо. У цьому разі утворюються ксенати металів складу  $\text{MeHXeO}_4$  та  $\text{Me}_2\text{XeO}_4$ , а також солі *ксенонової кислоти*  $\text{H}_6\text{XeO}_6$ , перші три константи дисоціації якої становлять:  $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_3 = 3 \cdot 10^{-11}$ . Наприклад,  $\text{Ba}_3\text{XeO}_6$  – малорозчинна досить стійка сіль, яка розкладається за температури  $250^\circ\text{C}$ .

У лужних розчинах озон окиснює ксенати до *перксенатів*  $\text{Me}_4\text{XeO}_6$ .

Під дією безводної сірчаної кислоти на перксенати за низької температури утворюється оксид ксенону(VIII):



Молекула  $\text{XeO}_4$  має форму тетраедра з атомом ксенону в центрі. За звичайних умов оксид  $\text{XeO}_4$  – газ, який повільно розкладається:



А в твердому стані вибухає навіть за температури  $-40^\circ\text{C}$ .

Сполуки благородних газів – дуже сильні окисники.

Завдяки високій окиснювальній здатності цих речовин були одержані сполуки практично усіх елементів з їх вищими ступенями окиснення. Наприклад, за допомогою  $\text{KrF}_2$  та  $\text{XeF}_2$  були синтезовані невідомі раніше фториди  $\text{AuF}_5$  і  $\text{BrF}_2$ .

### **Застосування.**

Найширше використовують аргон. Його у великих кількостях застосовують для створення інертного середовища в металургійних процесах. Аргон також широко застосовують у різних хімічних процесах, які потребують створення інертного середовища.

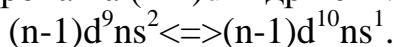
Аргон застосовують у світлотехніці (лампи розжарювання, флуоресцентні лампи денного світла).

Гелій широко застосовують для створення захистного середовища під час роботи з речовинами, які здатні реагувати з киснем, азотом та іншими гащами. Суміш гелію з киснем застосовують замість повітря для дихання під час проведення підводних робіт на значних глибинах.

## **d-елементи I групи.**

### **Загальна характеристика d-елементів I групи**

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



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

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

### Поширення у природі

Мідь, срібло і золото трапляються в природі в самородному стані. Мідь найчастіше входить до складу сульфідних мінералів, де вона може мати ступені окиснення +1 і +2, наприклад, мідний блиск (*халькозин*) CuS, *халькопирит* CuFeS<sub>2</sub>.

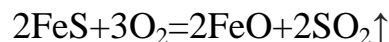
Срібло і золото — це рідкісні елементи. 80-90% срібла добувають із поліметалічних руд, переважно зі свинцево-цинкових. Вміст срібла у промислових рудах зазвичай становить 50-350 г/т. Руди, в яких переважають сполуки срібла, для промислового добування срібла мають невелике значення.

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

### Прості речовини

**Добування.** Для добування міді використовують бідні руди, які зазвичай містять близько 1% міді.

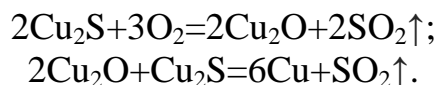
Мідь має більшу спорідненість до сірки, ніж залізо, тому сульфід заліза FeS і FeS<sub>2</sub> окиснюються швидше, ніж сульфід міді; в результаті утворюються оксиди заліза і сірки, наприклад:



Сірчаний газ SO<sub>2</sub> використовують для добування сульфатної кислоти, а оксид FeO реагує із SiO<sub>2</sub>:



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



Чорнову мідь очищують окиснювальним переплавленням, потім електролізом (анод — пластини з міді, яку очищують, катод — тонкі листи чистої міді, електроліт — розчин CuSO<sub>4</sub> з додаванням сульфатної кислоти). На катоді виділяється чиста мідь (99,95-99,98% Cu), більш активні метали накопичуються в розчині. Залишок, який утворюють після розчинення міді на аноді (анодний шлак), містить золото, платинові метали, срібло, а також селен, телур, арсен та інші елементи. Анодний шлам є сировиною для добування багатьох цінних елементів.

Більшу частину срібла добувають з поліметалічних руд. Під час переробки свинцево-цинкових руд срібло концентрується в чорновому свинці. Для видалення срібла до розплаву чорного свинцю додають металічний цинк, який зі сріблом утворює тугоплавкі інтерметалічні сполуки  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ . Ці сполуки не розчинні в рідкому свинці, вони спливають на поверхню останнього, утворюючи так звану срібну піну. Її знімають з поверхні розплавленого свинцю, відганяють цинк (температура кипіння цинку  $906^\circ\text{C}$ , срібла  $-2184^\circ\text{C}$ ), а домішки свинцю переводять в плюмбум(І) оксид дією повітря. Далі срібло очищують електролізом. Деяку кількість срібла добувають зі срібних і золотих руд, а також з анодних шламів, які утворюються під час електролітичного очищення міді та нікелю.

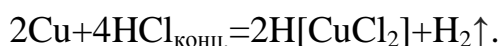
Залото добувають із подрібнених золотоносних руд промиванням. Цей метод розділення ґрунтується на великій різниці густин золота та піску, він є надзвичайно простим, але дає змогу вилучити не більше 25% золота, що міститься в руді. Значно більший вихід дає амальгамний метод. Для цього подрібнену породу разом з водою пропускають над мідними листами, покритими ртуттю. Часточки золота, що не мають оксидної плівки, швидко розчиняються у ртуті. З амальгами (розчину золота в ртуті) ртуть видаляють перегонкою. Недоліком цього методу є те, що він дає змогу вилучити лише порівняно великі ( $> 0,3$  мм) часточки золота з чистою поверхнею, тоді як дрібні часточки золота або часточки покриті інертним шаром (силікатами або сульфідами), не амальгамуються й, отже, не вилучаються.

**Фізичні властивості.** Мідь, срібло і золото — м'які блискучі метали. Мідь має червоне, а золото — жовте забарвлення ці метали легко витягуються в дуже тонкий дріт або фольгу. Так, з міді можна виготовити фольгу завтовшки 2,6 мкм, а із золота — завтовшки 0,18 мкм, з 1 г золота можна витягнути нитку завдовжки 2 км.

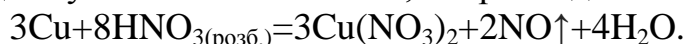
Мідь і срібло мають високі електро- та теплопровідність, причому срібло має найвищу електропровідність серед усіх металів.

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

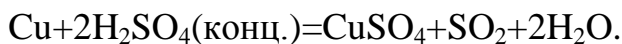
Мідь, срібло і золото не витісняють водень із кислот. Винятком є взаємодія міді з дуже концентрованою хлоридною кислотою, оскільки комплексоутворення іона  $\text{Cu}^+$  з іонами  $\text{Cl}^-$  великою мірою змінює значення електродного потенціалу в бік від'ємних значень:



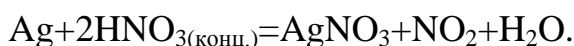
За звичайних умов мідь досить швидко реагує з кислотами –окисниками, причому вона окиснюється до ступеня окиснення +2, наприклад :



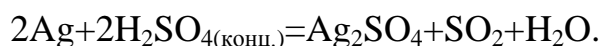
Під час нагрівання мідь реагує з концентрованою мідь реагує з концентрованою сульфатною кислотою:



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



Під дією концентрованої сульфатної кислоти під час нагрівання срібло переходить в  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ :



Золото з цими кислотами не реагує, але розчиняється у царській горілці; перебігу цієї реакції сприяє зв'язування іона  $\text{Au}^{3+}$  з іонами  $\text{Cl}^-$  у стійкий комплекс, також утворення атомарного хлору внаслідок взаємодії  $\text{HNO}_3$  з  $\text{HCl}$ :



### Сполуки

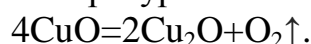
**Сполуки міді, срібла, золота.** Найстійкіші ступені окиснення міді, срібла і золота різняться й становлять для міді +2, для срібла +1 і для золота +3, тому сполуки цих елементів відрізняються за складом і властивостями. Вони для кожного елемента будуть розглянуті окремо.

Певна подібність складу і властивостей сполук елементів підгрупи міді спостерігається тільки для ступення їх окиснення +1.

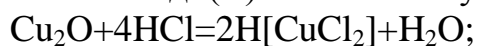
Під дією окисників мідь зазвичай переходить у ступінь окиснення +2.

**Сполуки міді (I).** Сполуки міді (I) найчастіше добувають відновленням відповідних сполук міді (II).

Купрум(I) оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  можна одержати у вигляді великих червоних кристалів під час термічного розкладу  $\text{CuO}$  за температури 900-1000 °С:



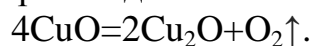
$\text{Cu}_2\text{O}$  — термічно досить стійка сполука: її температура плавлення становить 1236 °С, термічний розклад розпочинається за температури понад 1800 °С. Він має переважно основні властивості, реагує з галогеноводневими кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) з утворенням галогенокомплексів міді(I). З розбавленими розчинами кисневмісних кислот, наприклад  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , утворює солі міді (II) та металічну мідь:



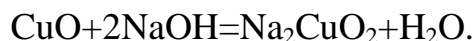
**Сполуки міді(II).** Купрум(II) оксид  $\text{CuO}$  можна одержати не лише взаємодією простих речовин, а й за реакціями термічного розкладу багатьох кисневмісних сполук міді (II):



Оксид міді (II)  $\text{CuO}$  – це тверда речовина чорного кольору ( $t_{\text{пл}}=1355$  °С — під тиском), за температури понад 800 °С розкладається:

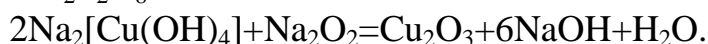


Оксид  $\text{CuO}$  легко відновлюється до металу за температури близько 250 °С воднем або карбон(II) оксидом. Він має переважно основні властивості, реагує із сильними кислотами з утворенням солей міді(II). Під час сплавлення також вступає в реакцію з лугами й утворює темно-сині купрати  $\text{Me}_2\text{CuO}_2$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



**Сполуки міді(III).** Сполуки міді(III) найчастіше добувають окисненням сполук міді (II).

Темно-червоний купрум(III) оксид  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  утворюється під час окиснення купрум(II) гідроксиду  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  або  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$  дією натрій пероксиду  $\text{Na}_2\text{O}_2$  або пероксодисульфату калію  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :



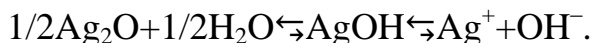


**Сполуки срібла (I).** Вихідною сполукою срібла для добування інших його сполук зазвичай є аргентум(I) нітрат  $\text{AgNO}_3$ , який одержують розчиненням в нітратній кислоті.

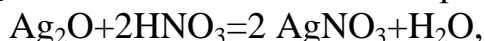
Під дією лугів на розчини солей срібла(I) утворюється бурий осад аргентум(I) оксиду:



Оксид срібла (I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  дещо розчинний у воді ( 0,02г/л за температури  $20^\circ\text{C}$  ). При цьому він вступає в оборотну реакцію з водою й утворює досить сильну основу  $\text{AgOH}$ :



Аргентум(I) оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  досить легко взаємодіє з розчинами сильних кислот:



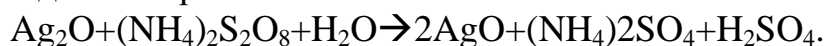
але він здатний розчинятися і в концентрованих розчинах лугів з утворенням гідроксокомплексу:



За температури понад  $160^\circ\text{C}$  аргентум(I) оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  розкладається на прості речовини.

Розчинні солі срібла, що містять залишки сильних кислот ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$  та ін.), практично не піддаються гідролізу. Це підтвержує те, що  $\text{AgOH}$  є досить сильною основою.

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



Оксид  $\text{AgO}$  є дуже сильним окисником:



**Сполуки срібла(III).** Під час анодного окиснення срібла(I) у лужних розчинах утворюється чорний осад, склад якого наближається до  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Припускають, що ця сполука містить срібло(III).

**Сполуки золота(I).** Сполуки золота(I) найчастіше добувають із сполук золота(III). Так, під час нагрівання аурум(III) хлориду  $\text{AuCl}_3$  утворюються  $\text{AuCl}$  і  $\text{Cl}_2$ :



**Сполуки золота(III).** Під час добування сполук золота найчастіше виходять із *золотохлороводної кислоти*  $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , яка утворюється під дією царської горілки на золото, або з аурум(III) хлориду  $\text{AuCl}_3$ , що є продуктом взаємодії золота із хлором.

Під дією лугів на розчини  $\text{AuCl}_3$  або  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  виділяється бурий осад аурум(III) гідроксиду  $\text{Au}(\text{OH})_3$ :



### **d-елементи II групи.**

#### **Загальна характеристика d-елементів II групи.**

До d-елементів II групи належать цинк  $\text{Zn}$ , кадмій  $\text{Cd}$  і ртуть  $\text{Hg}$ , які є останніми d-елементами відповідно четвертого, п'ятого і шостого періодів. Їхні атоми

мають завершені d-підрівні, електронна конфігурація валентних підрівнів  $(n-1)d^{10}ns^2$ . Для цих елементів характерний ступінь окиснення +2, що відповідає стану, коли атоми віддають зовнішні s-електрони. На відміну від цинку і кадмію існує низка сполук ртуті, де вона формально має ступінь окиснення +1. Іони  $Hg^+$  сполучені між собою ковалентним зв'язком й утворюють кластерне угруповання  $(Hg—Hg)^{2+}$ , тому сполуки ртуті(I) мають діамагнітні властивості.

На величину радіуса атома ртуті впливає не тільки d-стиснення, а й f-стиснення, а оскільки d-елементи шостого періоду (крім La) розміщені після f-елементів — лантаноїдів. У зв'язку з цим хімічна активність металічної ртуті набагато менша, ніж цинку і кадмію.

### Поширення у природі

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

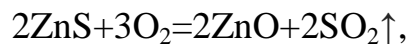
Найважливішими мінералами цинку є *сфалерит* (цинкова обманка)  $ZnS$ , яка входить до складу поліметалічних руд. Важливою рудою є також *смітсоніт*  $ZnCO_3$ . У цих рудах містяться також сполуки свинцю, міді, заліза, олова та ін.

Кадмій є супутником цинку, мінерали цинку (наприклад, *сфалерит*) містять 0,5-1%, іноді до 5% кадмію. Рідше трапляються самостійні мінерали кадмію, наприклад *гринокіт*  $CdS$ .

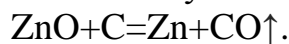
Найважливішим мінералом ртуті є *кіновар*  $HgS$ , яка найчастіше є складовою частиною поліметалічних руд, що містять також мідь, свинець, цинк, вольфрам, стибій, срібло та інші елементи. Для промислового добування використовують руди з вмістом ртуті 0,2-0,3%.

### Прості речовини

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

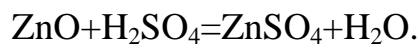


після чого цинк відновлюють коксом або вугіллям за температури 1200-1300<sup>0</sup>С:



Пара цинку, конденсуючись, утворює компактні зливки або дрібнодисперсний цинковий пил. Далі цинк від домішок заліза та свинцю очищують *ліквіацією*, тобто відстоюванням рідкого цинку за температури 500<sup>0</sup>С. Чистіший метал можна добути ректифікацією.

Для переробки бідних цинкових руд використовують гідрометалургійний спосіб, за яким руду після випалювання обробляють розбавленим розчином сульфатної кислоти:



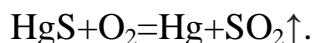
Розчин  $ZnSO_4$  піддають електролізу, на катоді виділяється металічний цинк. Аноди виготовляють зі свинцю, катоди — з алюмінію, оскільки шар цинку, що утворюється на катоді, порівняно легко знімається з алюмінію.

Із відходів цинкового виробництва добувають багато інших кольорових, рідкісних та розсіяних металів.

Кадмій, який є супутником цинку, виділяють з розчинів  $ZnSO_4$  (що містить також інші катіони, включаючи  $Cd^{2+}$ ) під час гідрометалургійного добування цинку. До цього розчину додають цинковий пил. Цинк витісняє менш активний кадмій, а також мідь, утворюється мідно-кадмієва суміш (*кек*). Під дією розбавленого розчину сульфатної кислоти на цю суміш кадмій у вигляді  $CdSO_4$  переходить у розчин. Із цього розчину кадмій добувають електролізом або дією цинкового пилу.

Металічний кадмій очищують переплавленням під шаром розплавленого лугу, цинк відокремлюється від кадмію з утворенням цинкату. Кадмій високого ступеня чистоти можна добути вакуумною дистиляцією.

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



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

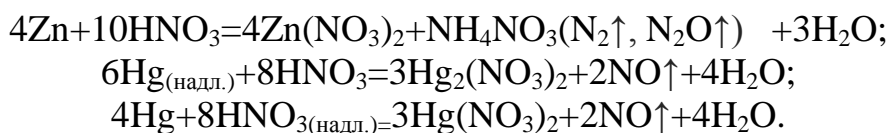
**Фізичні властивості.** Цинк, кадмій і ртуть — сріблясто-білі метали з ледь помітним блакитним відтінком. На повітрі цинк і кадмій покриваються оксидними плівками і тьмяніють. Ці метали — легкоплавкі, ртуть — єдиний метал, що за звичайних умов перебуває в рідкому стані.

У ряду  $Zn—Cd—Hg$  температури плавлення елементів знижуються. Така закономірність є протилежною відносно інших підгруп d-елементів. Це пояснюється тим, що (n-1)d-підрівні атомів перелічених елементів завершені, їх участь в утворенні металічного зв'язку є незначною. Привертає увагу також послаблення відновних властивостей металів від цинку до ртуті.

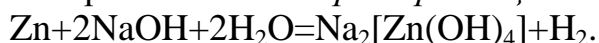
**Хімічні властивості.** Ртуть за звичайних умов розчиняє багато металів; тверді та рідкі речовини, що уворюються при цьому, називають *амальгамами*.

Часто під час взаємодії металів з ртуттю утворюються інтерметалічні сполуки, наприклад золото дає  $Hg_3Au_2$ ,  $HgAu_3$ ; натрій утворює із ртуттю сім сполук, калій — п'ять, найстійкішою є  $KHg_2$ .

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



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

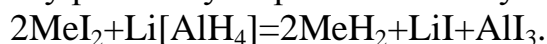


Цинк, кадмій і ртуть реагують з багатьма неметалами й утворюють з киснем — оксиди  $\text{MeO}$ , із сіркою — сульфід  $\text{MeS}$ , з галогенами — галогеніди  $\text{MeG}_2$ . Реакція взаємодії ртуті з киснем оборотна: за температури близько  $300^\circ\text{C}$  відбувається взаємодія простих речовин, а за температури понад  $400^\circ\text{C}$  меркурій(II) оксид розкладається.

Кадмій, ртуть та їхні сполуки дуже отруйні. Металічна ртуть помітно випаровується вже за звичайних температур, тому в закритих приміщеннях можливе отруєння парами ртуті.

### Сполуки

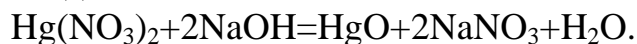
**Сполуки цинку(II), кадмію(II), ртуті(II).** З воднем цинк, кадмій і ртуть не взаємодіють, але внаслідок перебігу реакції обміну йодидів цих елементів з алюмогідридом літію в ефірному розчині утворюються сполуки складу  $\text{MeH}_2$ :



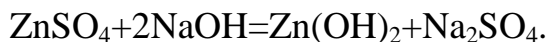
Гідриди  $\text{ZnH}_2$ ,  $\text{CdH}_2$  і  $\text{HgH}_2$  — тверді малостійкі речовини, їх стійкість зменшується від  $\text{ZnH}_2$  до  $\text{HgH}_2$ . Температури розкладу цих речовин становлять відповідно  $90$ ,  $-20$  і  $-125^\circ\text{C}$ .

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

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

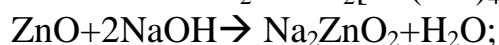
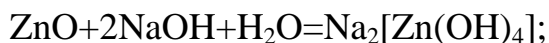


Продуктами реакцій обміну солей цинку та кадмію з лугами, на відміну від ртуті, є гідроксиди, наприклад:



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

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



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



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

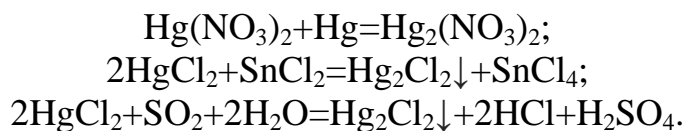
Цікаві особливості має меркурій(II) хлорид  $\text{HgCl}_2$  (сулема). Ця сполука розчинна у воді (0,3 моль/л, або 81г/л), але на відміну від переважної більшості інших солей розчини сулеми не проводять електричний струм. Причиною є те, що ця сіль практично не дисоціює на іони. Стану рівноваги процесу дисоціації відповідає схема



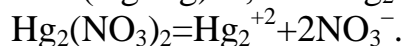
константа рівноваги для якого становить лише  $1 \cdot 10^{-7}$ . У зв'язку з цим і ступінь гідролізу цієї солі є невеликим. Слід зазначити, що ця сіль погано проводить електричний струм, а отже, погано дисоціює і в розплаві.

**Сполуки ртуті(I).** Число сполук ртуті(I) дуже обмежене. Відомі солі лише  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  (де X — одновалентні аніони), а також аналогічні солі з двовалентними аніонами. Оксид, гідроксид, комплексні сполуки ртуті(I) не добуто.

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



Під час дисоціації розчинних сполук ртуті(I) утворюються іони, в яких атоми ртуті сполучені ковалентним зв'язком  $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ , або  $\text{Hg}_2^{2+}$ :



Хлорид ртуті(I) — біла мало розчинна у воді речовина ( $2 \cdot 10^{-3}$  г/л), під дією світла поступово чорніє, має історичну назву каломель (від грецького красивий).

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

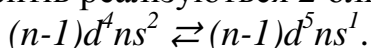
Розчинні солі ртуті(I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$  легко піддаються гідролізу, внаслідок чого утворюються осади оксосолей. Для пригнічення гідролізу до розчинів солей ртуті(I) додають відповідні кислоти.

### **d-елементи VI групи.**

#### **Загальна характеристика.**

До d-елементів VI групи належать хром, молібден і вольфрам.

Внаслідок можливого «провалювання»  $1e^-$  на  $(n-1)d$ -підрівень в атомах цих елементів реалізуються 2 близькі за енергією конфігурації:



Друга з цих електронних конфігурацій стійкіша для атомів хрому і молібдену, 1 — для вольфраму. «Провалювання»  $e^-$  не впливає істотно на значення ступеня окиснення чи на інші властивості цих елементів. Ступені окиснення, як і в інших d-елементів змінюються від +2 до значення яке дорівнює сумі  $(n-1)d$ - та ns-електронів, тобто до 6. Ступені окиснення цих елементів мають значення +2, +3, +4, +5, та +6. Для хрому найхарактерніші ступені окиснення +2, +3 і +6, при чому 2 останні з них є досить стійкими; для молібдену і вольфраму найхарактернішим є ступінь окиснення +6.

В міру зростання номера періоду, тобто в ряду  $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$  внаслідок збільшення енергій  $(n-1)d$ - та ns-підрівнів зростає стійкість вищого ступеня окиснення

елемента +6, зменшується хімічна активність металів, зростають їх температури плавлення.

У ряду  $Cr - Mo - W$  збільшується енергія іонізації, тобто ущільнюються електронні оболонки атомів, особливо сильно при переході від  $Mo$  до  $W$ . Вольфрам розміщений після f-елементів гафнію і танталу, зазнає наслідків ефекту f- стиснення тому, незважаючи на більше число енергетичних рівнів, радіус його атома майже не відрізняється від радіуса атома молібдену. Однак ці елементи, на відміну від пар  $Zr - Hf$ ,  $Nb - Ta$  не є хімічними близьнюками; в земній корі вони трапляються окремо один від одного, крім того помітно відрізняються і їх властивості.

### **Поширення в природі.**

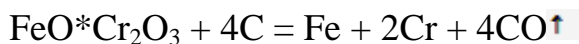
У природі хром, молібден і вольфрам трапляються винятково у вигляді сполук у різних мінералах: хром – у хромітах, хроматах, дихроматах, силікатах.

Найважливішими рудами хрому, молібдену і вольфраму, які мають промислове значення, є *хромистий залізняк* (або *хроміт*)  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , *крокоїт*  $PbCrO_4$ , *шеєліт*  $CaWO_4$  і *вольфраміт*  $(Mn, Fe)WO_4$ .

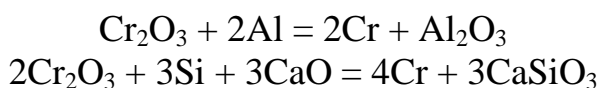
### **Прості речовини.**

#### **Добування.**

Хром використовують переважно для легування сталей, тому його зазвичай добувають у вигляді сплаву із залізом (*ферохрому*) відновленням хромистого залізняка:



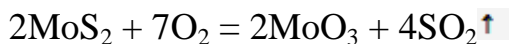
Інший спосіб добування хрому полягає в тому, що оксид хрому(III) відновлюють алюмінієм або силіцієм:



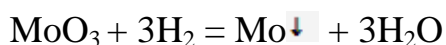
Потрібний для цього оксид хрому(III) добувають у результаті взаємодії дихромату натрію з вугіллям (коксом) або сіркою:



Для добування молібдену молібденові руди спочатку збагачують флотаційними методами. Концентрат випалюють, при цьому сульфід молібдену(IV) перетворюється на оксид молібдену(VI):



Металічний молібден добувають у вигляді порошку відновленням  $MoO_3$  сухим воднем:



Процес проводять у трубчастих печах у 2 стадії: спочатку за температури 550-700°C потім за температури 900-1000°C.

Молібденовий порошок перетворюють на компактний метал методом порошкової металургії.

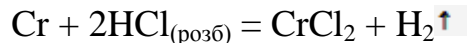
### **Фізичні властивості.**

Хром, молібден і вольфрам – білі блискучі, дуже тверді метали. Всі вони є тугоплавкими. Вольфрам має найвищу температуру плавлення серед усіх відомих металів.

Механічні властивості металів значною мірою залежать від наявності домішок. Як і в підгрупах інших d-металів зі зростанням номера періоду, тобто в ряду  $Cr - Mo - W$  зростає температура плавлення, зменшується хімічна активність елементів.

### Хімічні властивості.

Хром додатково пасивується азотною кислотою, але розчиняється в хлоридній і розбавленому розчині сульфатної кислоти. Реакції йдуть із самоприскоренням, що пояснюють поступовим руйнуванням оксидної плівки. Хром витісняє водень і переходить у найнижчий ступінь окиснення +2:



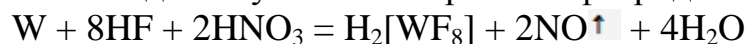
Молібден і вольфрам не витісняють водню з кислоти, не зважаючи на від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги

$\text{Me}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Me}$ . Молібден і особливо вольфрам стійкі проти дії багатьох кислот.

Молібден повільно реагує з азотною кислотою:

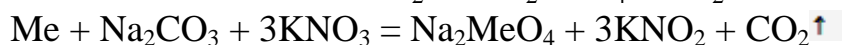
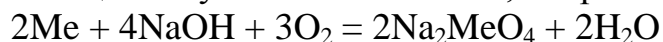


Швидше – з царською горілкою та сумішшю нітратної і сульфатної кислот. В усіх цих випадках молібден окиснюється до сполук молібдену(VI) вольфрам з цими кислотами не реагує, але взаємодіє із сумішшю нітратної і фторидної кислот:



аналогічно із сумішшю цих кислот реагує і молібден.

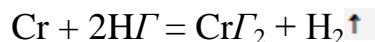
Хром, молібден і вольфрам досить швидко реагують з розплавами лугів за наявності окисників, оскільки лужне середовище сприяє утворенню аніонових форм елементів, характерних для вищого ступеня їх окиснення, наприклад:



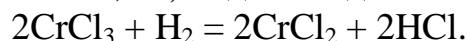
Хром, молібден і вольфрам під час нагрівання реагують з багатьма неметалами(галогенами, кинем, сіркою, азотом, вуглецем, тощо). Так, у реакціях зазначених металів з киснем утворюються відповідно  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$ , із хлором –  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ; зі фтором за звичайного тиску –  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ .

### Сполуки хрому(II), молібдену(II) і вольфраму(II).

Безводні галогеніди хрому добувають дією відповідного галогеноводню на металічний хром:



Або відновленням  $\text{Cr}\Gamma_3$ (де  $\Gamma$  – Cl, Br) воднем під час нагрівання, наприклад:



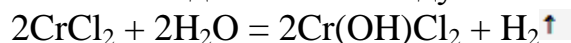
Чорний оксид  $\text{CrO}$  можна добувати внаслідок термічного розкладу карбонілу  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  у вакуумі, а жовтий гідрид  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  – під дією лугів на розчин солей хрому(II).

Оксид хрому  $\text{CrO}$  і гідроксид хрому  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  мають основні властивості, розчиняються в кислотах з утворенням солей хрому(II) і є дуже сильними відновниками.  $\text{CrO}$  виявляє пірофорні властивості,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  теж швидко окиснюється; продуктом взаємодії обох сполук з киснем є  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Солі хрому(II) легко окиснюються на повітрі:



а за відсутності окисника навіть відновлюють воду:



Сполуки молібдену(II) і вольфраму(II) представлено переважно дигалогенідами  $\text{Me}\Gamma_2$ (де  $\Gamma$  – Cl, Br, I).

Для їх добування використовують різні методи. Наприклад,  $\text{MoCl}_2$  можна добути нагріванням металічного молібдену в середовищі фосгену:



за реакціями диспропорціювання:



за відновленням вищих галогенідів:



### Сполуки хрому(III), молібдену(III) і вольфраму(III).

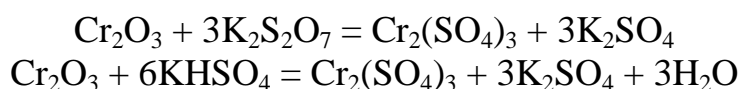
Ступінь окиснення +3 для хрому є найстійкішим. Відомо багато простих і комплексних сполук хрому(III). Число сполук молібдену(III) і вольфраму(III) невелике, в основному це, галогеніди.

Оксид хрому(III) добувають під час термічного розкладу кисневмісних сполук хрому(III) [гідроксиду хрому(III), нітрату хрому(III) та ін.].

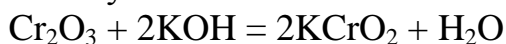
Оксид хрому(III) – темно-зелений порошок, дуже тугоплавка речовина ( $t_{\text{пл.}} = 22,65^\circ\text{C}$ ) (якщо одержуємо в хімічних реакціях).

*У кристалічному стані має чорне забарвлення і металічний блиск.*

Кристалічний оксид хрому(III) хімічно інертний: з водою, розчинами кислот і лугів не взаємодіє. Його амфотерні властивості виявляються під час плавлення з відповідними сполуками. Так, у разі сплавлення його з дисульфатом або гідросульфатом калію:

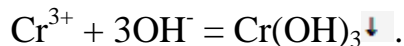


Виявляються його основні а з лугами – кислотні властивості:



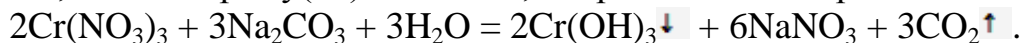
Сіро-синій гідроксид хрому( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) утворюється під дією лугів на розчини солей хрому(III).

Процес утворення гідроксиду хрому(III) із солей хрому(III), який подають спрощеною схемою:



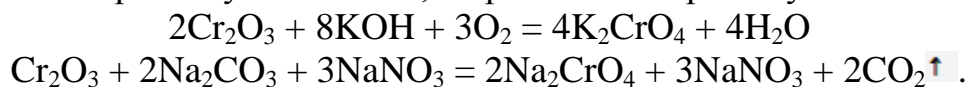
Іони  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  забарвлені в смарагдово-зелений колір. Гідрогенхромати(III) стійкі у твердому стані, а в розчинах – лише за умови великого надлишку лугу. В чистій воді вони легко руйнуються.

Солі слабких кислот гідролізують повністю, тому добути з водного розчину сульфід, карбонат, силікат хрому(III) не можна, наприклад – це гідроліз:



Безводний  $\text{CrCl}_3$  має червоно-фіолетове забарвлення, сублімується за температури  $600^\circ\text{C}$  і наявності надлишку  $\text{Cl}_2$ . За відсутності  $\text{Cl}_2$  під час нагрівання  $\text{CrCl}_3$  розкладається на  $\text{CrCl}_2$  і  $\text{Cl}_2$ . Хлорид хрому – полімерна речовина, у воді розчиняється дуже повільно.

Під час проведення реакцій у розплавах до сполук хрому(III) додають луги або соду, як окисники використовують кисень, нітрати або хлорати лужних металів:



Під час окиснення хрому(III) у водних розчинах в лужному середовищі, як окисники використовують галогени (хлор, бром), гіпохлорити або пероксид водню, наприклад:



у кислому середовищі – ще сильніші окисники (пероксодисульфати, озон та ін.):





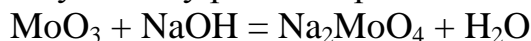
Наявність 3-х непарних електронів на  $3d$ -АО  $\text{Cr}^{3+}$  пояснює його парамагнітні властивості, наявність забарвлення.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - синьо-фіолетове забарвлення, таке забарвлення мають здебільшого кристалогідрати солей хрому(III).

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  залежно від розміщення молекул  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Cl}^{1-}$  можуть мати такі ізомерні форми, які залежать від концентрації та температури розчину:



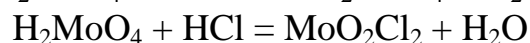
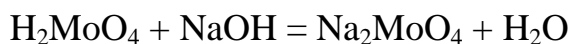
В розбавленому розчині та на холоді – синьо-фіолетовий ізомер, а за нагрівання в концентрованому розчині – зелений.

**$\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$**  – тверді стійкі речовини, нерозчинні у воді. Вони не реагують з розбавленими кислотами, але вступають у реакції з розчинами або розплавами лугів:



$\text{H}_2\text{MoO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – вони полімери, білі осади.

$\text{H}_2\text{MoO}_4$  – амфотерна:

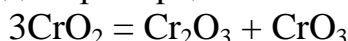


**Сполуки хрому(IV), молібдену(IV), вольфраму(IV).**

Оксид хрому(IV) можна добути під час нагрівання гідроксиду хрому(III) в середовищі кисню під тиском:

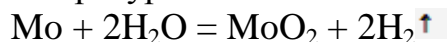


Або внаслідок термічного розкладу нітрату хрому(III) за температури, нижчої від  $400^\circ\text{C}$ . за вищих температур він диспропорціює:



Цей оксид має феромагнітні властивості, металічну електропровідність.

Оксид молібдену(IV) утворюється внаслідок перебігу реакції металічного молібдену з водяною парою за температури  $800^\circ\text{C}$ :



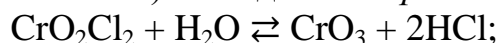
За високих температур  $\text{MoO}_2$  розкладається з утворенням металічного молібдену та оксиду молібдену(6):



**Сполуки хрому(VI), молібдену(VI), вольфраму(VI).**

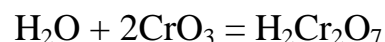
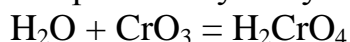
У ряду  $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$  стійкість ступеня окиснення цих елементів +6 помірно зростає. Цей ступінь окиснення є найважливішим для молібдену і вольфраму. Для хрому ступінь окиснення +6 має таке саме значення, як і інший стійкий ступінь окиснення +3.

Оксид хрому(VI) добувають непрямим способом – дією концентрованої сірчаної кислоти на дихромати натрію(або калію) чи води на *хлористий хроміл*  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$



Оксид хрому(VI) – це червоні(із фіолетовим відтінком) кристали, які розпливаються на повітрі, добре розчинні у воді. Під час розчинення  $\text{CrO}_3$  у воді утворюються дуже кислі розчини, які залежно від концентрації мають жовте, оранжеве або червоне забарвлення. Ці розчини містять *хромові кислоти* загальної формули  $\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CrO}_3$  або  $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ , де  $n$  залежить від концентрації  $\text{CrO}_3$  і може мати значення від 1 до 5:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_5\text{O}_{16}$ . Хромові кислоти як

індивідуальні розчини з водних розчинів не виділено, що зумовлено їх нестійкістю, тобто зміщенням рівноваг у бік утворення вихідних речовин:



*Дихроматна кислота*  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , як і інші поліхромові кислоти, є сильною кислотою, серед хроматних кислот вона найстійкіша. *Хроматна кислота*  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  практично повністю дисоціює за першим ступінем і слабо за другим:



$$K_1 = 6 \cdot 10^{-1};$$



$$K_2 = 3 \cdot 10^{-7}.$$

Солі хромових кислот за звичайних умов є досить стійкими сполуками. У кристалічному стані виділено солі від хроматів до тетрахроматів, наприклад: *хромат* калію  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  – жовта кристалічна речовина; *дихромат* калію – оранжеві кристали; *трихромат* калію  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  – червоні кристали; *тетрахромат* калію  $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  – коричневі кристали.

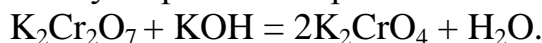
Найбільше значення мають хромати та дихромати. Розчини дихроматів виявляють слабкокислої реакції. Це свідчить про взаємодію іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  з водою з утворенням гідрохроматів та їх подальшу дисоціацію:



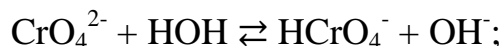
У кислому середовищі, тобто зі зростанням концентрації іонів  $\text{H}^+$  рівновага зміщується в бік утворення вихідного дихромат-іона, в лужному середовищі, тобто зі зменшенням концентрації іонів  $\text{H}^+$  стан рівноваги зміщується в бік утворення хромат-іонів. Отже, в кислому середовищі стійкі дихромат-іони, в лужному – хромат-іони; під дією кислот на хромати вони перетворюються на дихромати:



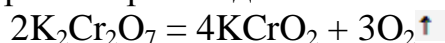
Під дією лугів на дихромати утворюються хромати:



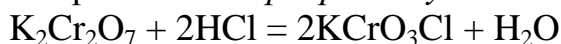
Хромати лужних металів у водних розчинах мають слабколужну реакцію внаслідок гідролізу за схемою



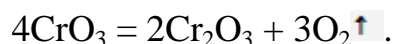
Дихромати металів – це оранжеві кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Під час сильного нагрівання дихромати розкладаються:



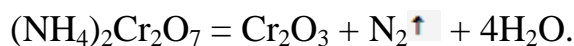
У разі змішування концентрованих розчинів  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та  $\text{HCl}$  на холоді відбувається часткове заміщення атомів кисню в кислотному залишку дихромату на іони  $\text{Cl}^-$  й утворення оранжевих кристалів *хлорохромату калію*  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  (*сіль Пеліго*):



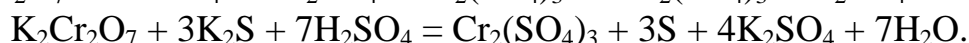
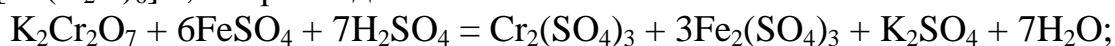
Під час нагрівання понад температуру плавлення  $\text{CrO}_3$  розкладається, хром(VI) окиснює кисень(-2):



За аналогічних умов відбувається бурхлива реакція розкладу дихромату амонію, внаслідок якої хром(VI) окиснює азот -3:



Отже, *кисле середовище сприяє зниженню, а лужне – підвищенню ступеня окиснення хрому*. При цьому в кислому середовищі утворюються похідні катіонного комплексу  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , наприклад:



У нейтральному середовищі утворюється гідроксид хрому(III), наприклад:



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



У концентрованій соляній кислоті величина стандартного електродного потенціалу  $E^0$  підвищується наскільки, що дихромати під час нагрівання окиснюють іони  $\text{Cl}^-$ :



### Застосування.

Для захисту сталі від корозії і надання виробам красивого дзеркального блиску використовують процес хромування, тобто нанесення шару хрому на поверхню виробів.

Молібден і вольфрам є також цінними легуючими добавками до сталей. Вони настільки підвищують її твердість і міцність, що їх використовують для виготовлення броні та гарматних стволів.

## *d*-елементи VII групи.

### Загальна характеристика.

До *d*-елементів VII групи належать манган Mn, технецій Tc та реній Re. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по 7  $e^-$ : електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані  $(n-1) d^5 ns^2$ .

Найнижчий характерний ступінь окиснення +2 виникає, коли атом віддає 2  $ns e^-$  з останнього енергетичного рівня, далі в міру віддавання  $(n-1) d$  – електронів ступінь їх окиснення поступово зростає до +7. Як і в підгрупах інших *d*-елементів, з підвищенням номера періоду стійкість вищих ступенів окиснення елементів зростає. Для мангану найстійкішими ступенями окиснення є +2, +4 та +7. Відомі також менш стійкі сполуки, що відповідають ступеням його окиснення +3, +5, +6.

Великий вплив на стійкість сполук мангану у розчинах має кислотність розчину: в кислому середовищі стійкий нижчий (+2), у нейтральному – проміжний(+4), а в лужному вищий(+6,+7) ступені окиснення. Для технецію і ренію найхарактернішим є вищий ступінь окиснення +7, а стійкість ступенів окиснення +5 і +6 значно зростає порівняно з манганом.

### Поширення в природі.

Манган є відносно поширеним елементом у земній корі.

Найважливішими рудами мангану є *піролюзит*  $\text{MnO}_2$  і *гаусманіт*  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Крім того, для добування мангану використовують інші мінерали: *псиломелан*  $m\text{MnO} \cdot n\text{MnO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ , *манганіт*  $\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$ , *вернадит*  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *брауніт*  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , *родохрозит*  $\text{MnCO}_3$ .

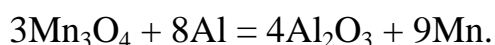
### Прості речовини.

#### Добування.

Суміш манганових і залізних руд відновлюють вуглецем(коксом) в електричних печах:



Невеликі кількості менш чистого мангану можна добути алюмінотермічним методом:



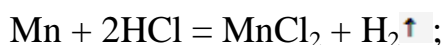
### Фізичні властивості.

Манган, технецій, реній – сріблясто-сірі тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали. Реній серед металів за тугоплавкістю поступається лише вольфраму.

Дуже чистий манган є досить пластичним металом, але за наявності домішок стає крихким.

### Хімічні властивості.

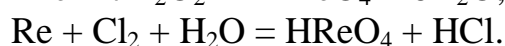
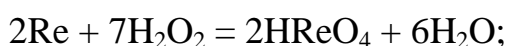
У ряду Mn – Tc – Re хімічна активність елементів значно полаблюється. Манган є сильним відновником, активним металом, у ряду електрохімічних потенціалів розміщений до водню, і навіть до цинку. При цьому його хімічні властивості значною мірою залежать від ступеня чистоти, оскільки навіть незначна кількість домішок істотно змінює його реакційну здатність. Він швидко реагує із хлоридною і розбавленим розчином сульфатної кислоти з витісненням водню і повільно – з нітратною кислотою, що зумовлено утворенням на поверхні металу захисної оксидної плівки.



Технецій і реній не витісняють водень з кислот, розчиняються в кислотах-окисниках які переводять ці метали в найстійкіший ступінь окиснення +7:



Реній, на відміну від мангану і технецію, здатний також під час нагрівання розчинятися в концентрованому розчині пероксиду водню (*пергідролі*) та хлорній або бромній воді:



Чистий металічний манган не реагує з водою за кімнатної температури, але повільно взаємодіє з водяною парою:



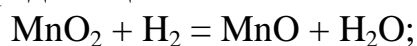
реній за н.у. стійкий проти дії води.

Бром та йод легко переводять манган у  $\text{MnBr}_2$  і  $\text{MnI}_2$ , реній з бромом утворює  $\text{ReBr}_5$ , а з йодом не реагує. У разі нагрівання до температури  $1200^\circ\text{C}$  манган згоряє в азоті з утворенням  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ ; менш активний реній з азотом не реагує. Обидва метали вступають у реакцію з сіркою і утворюють  $\text{MnS}$  (або  $\text{MnS}_2$ ) і  $\text{ReS}_2$ .

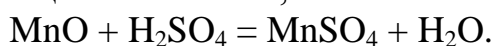
### Сполуки мангану(II), ренію(II), технецію(II).

Ступінь окиснення +2 є характерним для мангану. Відомо багато сполук мангану(II): оксид, гідроксид, солі, комплексні сполуки. Значно менш стійкими і нечисленними є сполуки технецію(II) і ренію(II).

Оксид мангану(II) можна добути відновленням  $\text{MnO}_2$  воднем або термічним розкладом  $\text{MnCO}_3$  в інертному середовищі:

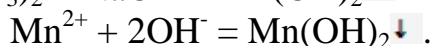
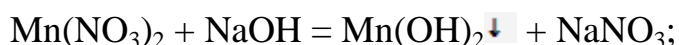


Оксид мангану(II)  $\text{MnO}$  – кристалічна речовина тілесного кольору. Він не реагує з водою, але легко вступає в реакції з кислотами, виявляючи основні властивості:



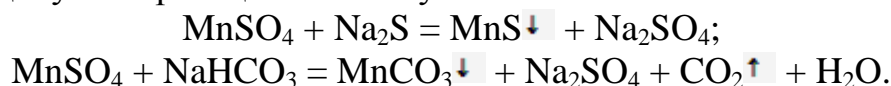
З лугами  $\text{MnO}$  практично не взаємодіє.

Гідроксид мангану(II) добувають за реакціями обміну солей мангану(II) з лугами у водному розчині:

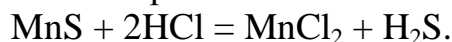


Він не утворюється у вигляді білого осаду. Гідроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  має основні властивості.

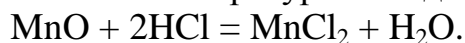
Нерозчинними солями мангану(II) є сульфід  $\text{MnS}$ , фторид  $\text{MnF}_2$ , карбонат  $\text{MnCO}_3$ . Їх можна добути за реакціями обміну:



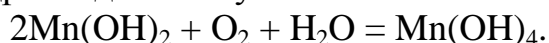
Сульфід  $\text{MnS}$  має рожеве забарвлення і відносно велике значення добутку розчинності ( $\text{ДР}=10^{-15}$ ) тому досить легко розчиняється в сильних кислотах:



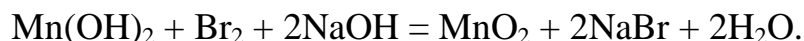
Безводний сульфат  $\text{MnSO}_4$  можна добути під час нагрівання кристалогідрату. Ця сіль є досить стійкою і розкладається за температури понад  $850^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{пл}} = 700^\circ\text{C}$ ).



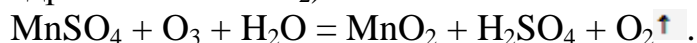
Як уже зазначалося, гідроксид мангану окиснюється киснем за звичайних умов:



Гідроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  у лужному середовищі окиснюється галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) до сполук  $\text{MnO}_4$ :



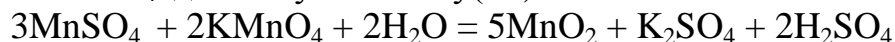
У кислому і нейтральному середовищі солі мангану(II) стійкі проти дії таких окисників, як галогени ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) і кисень, які окиснюються сильнішими окисниками. Так, під дією озону на розчині солей мангану(II) утворюється червоно-коричневий гідроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  (або гідратований  $\text{MnO}_2$ ):



У кислому середовищі манган(II) під дією сильних окисників переходить у манган(VII):

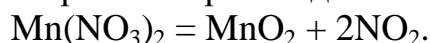


У слабкокислому, нейтральному або лужному середовищі солі мангану(II) утворюються аніоном  $\text{MnO}_4^-$  до сполук мангану(IV):



### **Сполуки мангану(IV), технецію(IV) та ренію(IV).**

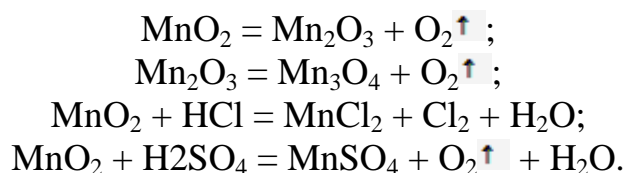
Чистий  $\text{MnO}_2$  можна добути термічним розкладом  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ :



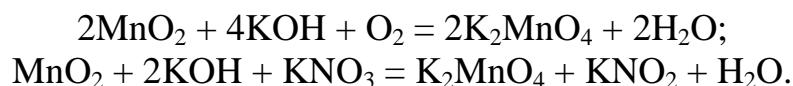
Або відновленням перманганату калію в нейтральному середовищі.

$\text{MnO}_2$  – це амфотерний оксид, але його і кислотні, і основні властивості виражені слабо, відповідні солі мангану(IV) дуже нестійкі.

Яскравіше виражені окисно-відновні властивості  $\text{MnO}_2$ . Справді, під дією кислот він виконує роль окисника:



Під час сплавляння з лугами за наявності окисників  $\text{MnO}_2$  виявляє властивості відновника:



### **Сполуки мангану(VI), технецію(VI) та ренію(VI).**

Сполуки мангану(VI) існують тільки у формі солей – манганатів, які містять іони  $\text{MnO}_4^{2-}$  і мають темно-зелене забарвлення.

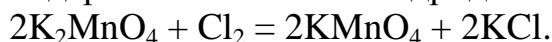
У водних розчинах манганати можуть існувати тільки в сильнолужному середовищі. У разі розчинення манганатів у воді вони диспропорціують з утворенням стійких сполук мангану(IV) і мангану(VII):



У кислому середовищі сполуки Mn(VI) повністю розкладаються:



Саме тому *манганиста* кислота  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  існує лише у водному розчині і не одержана у вільному стані. Не одержаний також її ангідрид  $\text{MnO}_3$ .



### Сполуки мангану(VII), технецію(VII), ренію(VII).

Ступінь окиснення +7 є досить характерним для мангану а для технецію і ренію – це найстійкіший ступінь окиснення, тому в ряду Mn – Tc – Re стійкість цього ступеня окиснення зростає.

Найбільше практичне значення серед сполук мангану(VII) має *перманганат* калію  $\text{KMnO}_4$ .

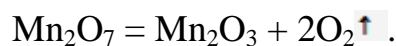
У разі додавання до кристалічного  $\text{KMnO}_4$  концентрованої сірчаної кислоти (з  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$  90%) та охолодження утворюється *мангановий ангідрид*  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  у вигляді темно-зеленої оліїстої рідини:



Це дуже нестійка речовина, під час незначного нагрівання розкладається:



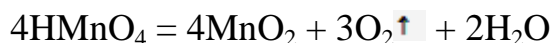
При ударі або нагріванні до температури  $90^\circ\text{C}$   $\text{Mn}_2\text{O}_7$  розкладається з вибухом за реакцією:



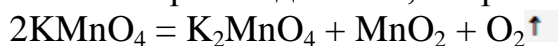
Під час розчинення манганового ангідриду  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  у воді утворюється *манганатна кислота*:



Манганатна кислота – одна з найсильніших кислот, у розчинах майже повністю дисоціює на йони. Йон  $\text{MnO}_4^-$  має інтенсивне червоно-фіолетове забарвлення. Таке саме забарвлення мають розчини манганової кислоти та її солі.



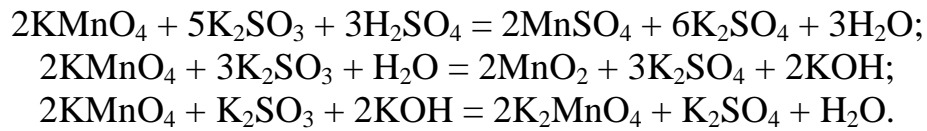
Під час нагрівання перманганати розкладаються, наприклад:



У водних розчинах окиснювальні властивості іона  $\text{MnO}_4^-$  великою мірою залежать від кислотності середовища:

$\text{MnO}_4^-$ + відновник <i>Фіолетовий</i>	Сильно кисле середовище	$\text{Mn}^{2+}$ <i>Безбарвний</i>
	Нейтральне середовище	$\text{MnO}_2$ <i>Бурий</i>
	Сильно лужне середовище	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^-$ <i>Зелений</i>

Прикладами утворення різних форм мангану в разі відновлення іонів  $\text{MnO}_4^-$  в кислому, нейтральному і лужному середовищах можуть бути реакції його взаємодії із сульфідом калію:



### **d-елементи VIII групи.**

#### **Загальна характеристика.**

До d-елементів VIII групи належать залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni, рутеній Ru, родій Rh, паладій Pd, осмій Os, іридій Ir, платина Pt.

В атомах з d-елементів VIII групи – заліза, рутенію та осмію на валентних(n-1) d- і ns-підрівнях розташовано по  $8e^-$ , в атомах наступних у ПС – відповідно кобальту, родію та іридію на валентних підрівнях розташовано по  $9e^-$ , а в атомах нікелю, паладію і платини, по  $10e^-$ .

Водночас зі зростанням числа валентних  $e^-$ , тобто в рядах Fe – Co – Ni, Ru – Rh – Pd, Os – Ir – Pt, характерні ступені окиснення не зростають, а, навпаки зменшуються. Це можна пояснити тим, що в таких рядах число неспарених  $e^-$  на d-підрівнях атомів елементів зменшується. Крім того, у зв'язку зі зростанням заряду ядра атома енергія притягання d-електронів до ядра збільшується. В результаті здатність атомів віддавати d-електрони зменшується.

Для Fe, Co і Ni характерні ступені окиснення +2 і +3, але при переході зліва направо ступінь окиснення +3 зменшується у відповідності зі зменшенням радіусів йонів зліва направо основні властивості послаблюються і металічні також.

$\text{Me}(\text{OH})_2$  не є амфотерними основами, а  $\text{Me}(\text{OH})_3$  – основний зі слабкими амфотерними властивостями тільки у Fe.

У ряду  $\text{Fe}^{2+}$  –  $\text{Co}^{2+}$  –  $\text{Ni}^{2+}$  відновні властивості послаблюються. А вже в ряду  $\text{Fe}^{3+}$  –  $\text{Co}^{3+}$  –  $\text{Ni}^{3+}$  підвищуються окисні властивості.

В ряду  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{6+}$  спостерігається посилення окиснювальної здатності( $\text{Fe}^{3+}$  - окисник і відновник,  $\text{Fe}^{2+}$  - відновник).

#### **Поширення в природі.**

Промислове значення для добування заліза мають руди, які містять оксиди або гідратовані оксиди заліза: *магнітний залізняк*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (магнетит), *червоний залізняк*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), *бурий залізняк*  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (лимоніт). Значні кількості заліза містяться в мінералах *сидериті*  $\text{FeCO}_3$  і *піриті*  $\text{FeS}_2$ . Останній є сировиною для добування сірчаної кислоти.

#### **Прості речовини.**

##### **Добування.**

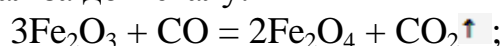
У промисловості у великих кількостях добувають сплави заліза – чавун і сталь.

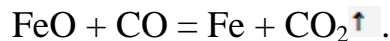
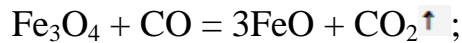
Для добування сталі із чавуну застосовують різні способи: *конверторний*, *мартенівський*, *електрометалургійний*.

**Доменний процес.** Чавун добувають у доменних печах.

У доменну піч завантажують *шихту*, тобто суміш, яка містить руду, кокс і флюс(вапняк  $\text{CaCO}_3$ ).

Головна складова частина коксу – вуглець реагує з киснем повітря з утворенням  $\text{CO}_2$ , який далі вступає в реакцію з коксом і перетворюється на CO. Останній поступово відновлює оксиди заліза до металу:

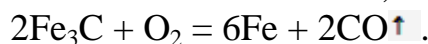
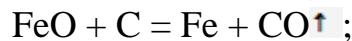
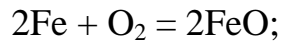




Внаслідок перебігу цих реакцій утворюється губчасте залізо.

**Конверторний спосіб.** Під час добування сталі конверторним способом, як окисник застосовують кисень повітря (повітря часто збагачують киснем). Для реалізації цього способу використовують спеціальний *конвертор* – велику металеву посудину, яка може повертатися навколо горизонтальної осі та має у дні низку отворів, крізь які можна нагрівати повітря.

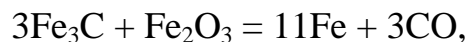
Під час продування повітря крізь розплавлений чавун відбуваються такі процеси:



Окиснюються і видаляються також такі шкідливі домішки, як фосфор і сірка.

**Мартенівський спосіб.** Добування сталі.

У разі добування сталі у мартенівських печах до чавуну додають металевий брухт, легуючі добавки і високоякісну руду. Необхідної для плавлення металу температури досягають спалюванням горючих газів у надлишку повітря над розплавленим металом. Окисником вуглецю та шкідливих домішок є оксид заліза, що міститься у руді:



або кисень повітря.

**Фізичні властивості.**

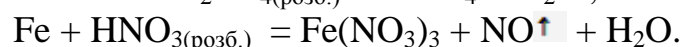
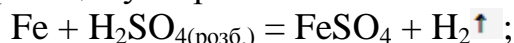
Залізо, кобальт і нікель – сріблясто-білі тверді компактні метали, стійкі на повітрі до температур 400-700°C завдяки утворенню на їх поверхні захисних оксидних плівок. У дрібнодисперсному стані ці метали *пірофорні* (тобто здатні в дуже подрібненому стані самозайматися на повітрі). Залізо, кобальт і нікель мають феромагнітні властивості.

**Хімічні властивості.**

Залізо, кобальт і нікель – метали середньої активності, їх активність дещо зменшується в ряду від заліза до нікелю. Склад продуктів реакції цих металів з окисниками здебільшого змінюється в зв'язку зі зменшенням стійкості ступеня окиснення +3 від заліза до нікелю.

Всі ці метали за підвищеного тиску і нагрівання реагують з оксидом вуглецю(II) з утворенням карбонілів  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  і  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Залізу, кобальту і нікелю в стані їх рівноваг з відповідними іонами  $\text{Me}^{2+}$  відповідають негативні електродні потенціали, тому вони витісняють водень із сильних кислот. У результаті реакцій утворюються солі металів(II):

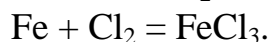
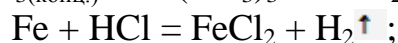
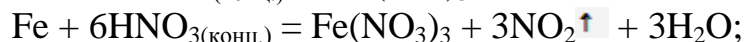
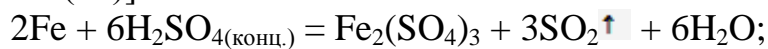


Реакції заліза в реакціях з кислотами відбуваються швидше, ніж менш активних кобальту і нікелю.

Під дією на залізо концентрованих сірчаної або азотної кислот на поверхні металу утворюється щільна окисна плівка, метал пасивується, реакція заліза з цими кислотами за звичайних умов не відбувається, тому концентровані  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$  можна перевозити в залізних цистернах. В разі значного нагрівання залізо реагує з цими кислотами, які є достатньо сильними окисниками, щоб перевести залізо у



ступінь окиснення +3 [під дією концентрованої сірчаної кислоти утворюються сульфати заліза(II) і заліза(III)]:



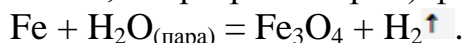
Під дією розбавленого розчину азотної кислоти також утворюється нітрат заліза(III). Оскільки залізо – метал середньої активності, продуктами взаємодії є всі можливі продукти відновлення азоту: NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> та NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, співвідношення яких змінюється залежно від концентрації HNO<sub>3</sub>.

У ряду Fe – Co – Ni стійкість проти дії нітратної кислоти зменшується. Слід зазначити, що на відміну від заліза під дією кислот-окисників кобальт і нікель окиснюються тільки до ступеня окиснення +2:

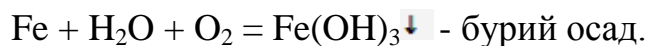


### Відношення Fe до H<sub>2</sub>O і O<sub>2</sub>:

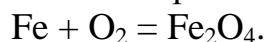
За високої температури (> 300°C, «перегрітої пари») ферум розкладає воду:



У вологому повітрі технічне залізо піддається корозії, внаслідок чого на його поверхні утворюється *іржа*(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*xH<sub>2</sub>O). Кобальт і особливо нікель значно стійкіші проти корозії ніж залізо:



Під час прокалювання на повітрі залізо згорає:

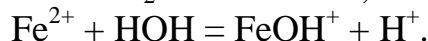
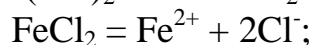
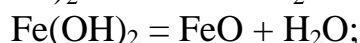
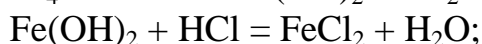
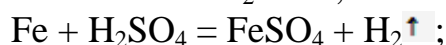


### Сполуки заліза(II), кобальту(II), нікелю(II).

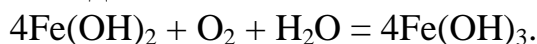
Оксиди заліза(II) FeO, кобальту(II) CoO та нікелю(II) NiO можна одержати термічним розкладом карбонатів, основних карбонатів або гідроксидів елементів(II) без доступу повітря.

Ступінь окиснення заліза +2 є проміжним між двома характерними ступенями його окиснення 0 і +3. Тому сполуки заліза(II), кобальту(II) та нікелю(II) можуть бути і окисниками, і відновниками. Окиснювальні властивості для них малохарактерні, але під дією сильних відновників вони переходять у відповідні метали.

Відновні властивості, тобто здатні переходити зі ступеня окиснення +2 у ступінь окиснення +3, у ряду Fe(II) – Co(II) – Ni(II) значно послаблюються у зв'язку зі зменшенням у цьому ряду елементів стійкості ступеня окиснення +3.



Вологий Fe(OH)<sub>2</sub> досить швидко окиснюється киснем повітря:



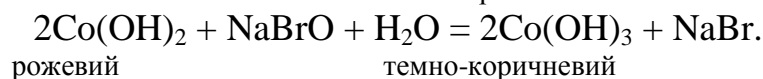
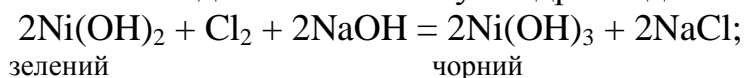
зелений

бурий

FeO – чорний порошок, CoO – сіро-зелений порошок, NiO – зелений порошок(всі вони нерозчинні у воді і лугах, але добре розчинні в кислотах).

Аналогічна взаємодія для Co(OH)<sub>2</sub> відбувається дуже повільно і навіть за підвищеного тиску кисню реакція завершується через кілька десятків годин. Гідроксид

нікелю  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  з киснем практично не взаємодіє. Галогени ( $\text{Cl}_2$  і  $\text{Br}_2$ ) лужному середовищі або гіпогалогеніти швидко окиснюють усі гідроксиди  $\text{Me}(\text{OH})_2$ , наприклад:



Солі заліза(II) окиснюються також киснем повітря:



Найбільше значення має реакція обміну із солями заліза(II), наприклад:

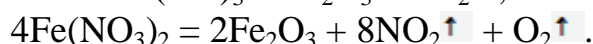
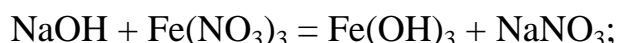


Осад, що утворюється, має інтенсивне синє забарвлення його називають *турнбулевою синню*. Цю реакцію використовують в аналітичній хімії для виявлення в розчинах іонів  $\text{Fe}^{2+}$ .

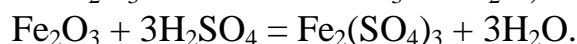
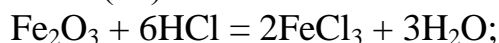
### Сполуки заліза(III), кобальту(III), нікелю(III).

У ряду  $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$  стійкість ступеня окиснення +3 значно зменшується. Для заліза(III) відомі оксид, гідроксид, численні солі й комплексні сполуки. Для кобальту(III) характерні комплексні сполуки, існує гідроксид, але число «простих солей» дуже обмежене, і ці солі дуже нестійкі. Для нікелю(III) відомий лише гідроксид.

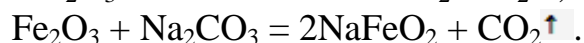
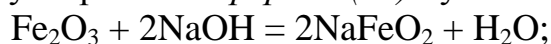
Оксид заліза(III) трапляється в природі у вигляді мінералу *гематиту*. Чистий  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  можна добути за реакціями термічного розкладу гідроксиду заліза(III), нітратів заліза(II) або заліза(III):



Оксид заліза(III) може мати забарвлення від темно-червоного до чорно-фіолетового. Це – переважно основний оксид, він реагує з кислотами з утворенням(за відсутності відновників) солей заліза(III):



З розчинами лугів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не взаємодіє, а в разі сплавлення з лугами або карбонатами лужних металів утворює *оксоферати(III)* лужних металів(*ферити*):



Оксоферати(III) лужних металів під дією води повністю гідролізують:

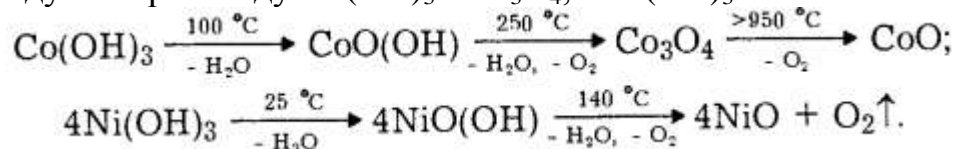


Гідроксиди  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3$  і  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  добувають за реакціями окиснення відповідних гідроксидів  $\text{Me}(\text{OH})_2$ . Гідроксид заліза(II)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  можна також добути за реакціями обміну солей заліза(III) з основами:



Гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  має буро-коричневе,  $\text{Co}(\text{OH})_3$  – чорно-коричневе, а  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  – чорне забарвлення. Під час нагрівання  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  відщеплює воду і перетворюється на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , який є термічно стійким до температури  $1400^\circ\text{C}$ , а за вищих температур розкладається.

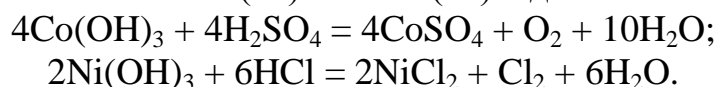
У разі нагрівання  $\text{Co}(\text{OH})_3$  і  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  відповідні оксиди  $\text{Co}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  не утворюються; продуктом розкладу  $\text{Co}(\text{OH})_3$  є  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  –  $\text{NiO}$ :



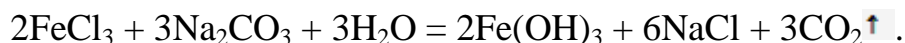
Гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  має переважно основні властивості. Реагує із сильними кислотами, але практично не взаємодіє з розбавленими розчинами лугів. Під дією їх концентрованих розчинів частково розчиняється з утворенням у розчині гідроксокомплексу:



На відміну від  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  гідроксиди кобальту(III) і нікелю(III) з лугами практично не реагують, а під дією кислот кобальт(III) і нікель(III) відновлюються:



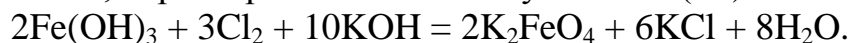
Деякі солі, наприклад  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ , одержати неможливо внаслідок перебігу процесів гідролізу. Під дією на солі заліза(III) розчинних карбонатів утворюється осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



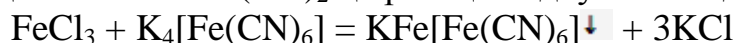
В інших випадках залізо(III) окиснює аніон солі, наприклад:



У сильнолужному середовищі під дією сильних окисників сполуки заліза(III) виступають відновниками, перетворюючись на сполуки заліза(VI):



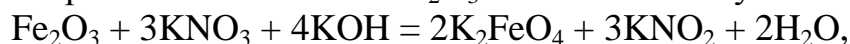
Але на відміну від окиснення  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ця реакція відбувається досить повільно.



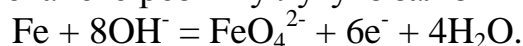
Внаслідок перебігу останньої реакції утворюється темно-синій осад, який часто називають *берлінською лазур'ю*. Цю речовину застосовують як пігмент для фарб, а саму реакцію – в аналітичній хімії для виявлення в розчинах іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Сполуки заліза(VI).

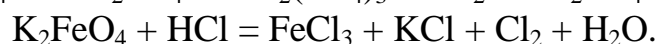
Цей ступінь окиснення залізо має у *фератах*, що містять аніон  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Крім наведеної вище реакції окиснення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  хлором або бромом у сильно лужному середовищі можна використати сплавлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з окисником і лугом:



або електроліз концентрованого розчину луку із залізним анодом:



Ферати – кристалічні речовини, мають темно-фіолетове забарвлення. За зовнішнім виглядом  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  нагадує перманганат калію. Ці сполуки досить нестійкі, зберігати можна лише сухі чисті препарати. Ферати легко розчиняються у воді, надаючи розчинам фіолетового забарвлення. Нестійкість фератів зумовлена сильними окиснювальними властивостями заліза(VI), яке здатне окиснювати навіть кисень(-2). Цей процес прискорюється в кислому середовищі:



У водному розчині ферати повільно розкладаються:



### Застосування.

Нікель використовують здебільшого як легуючу добавку до сталі.

Сплав нікелю з хромом(*ніхром*) використовують для виготовлення електронагрівальних приладів.

Залізо, кобальт, нікель та їх сполуки широко застосовують як каталізатори. Зокрема, губчасте залізо з добавками є ефективним каталізатором синтезу аміаку.

**Віра Іванівна Бойко**

**Олена Артурівна Лут**

## **НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

Навчальний посібник

Підписано до друку 30 квітня 2015 р. Формат 60×84/8.

Ум. друк. арк. 4,8. Тираж 50 пр.

Видавець

Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117.

Тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,

e-mail: [vydav@cdu.edu.ua](mailto:vydav@cdu.edu.ua)

Свідоцтво про внесення до державного реєстру  
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.

Друк: Дизайнерська група «8-й колір»

Україна, м. Черкаси, бул. Шевченка, 122, оф.3

Тел/факс: (098) 116-27-74