

54045)
5-14
В. В. Григор'єва
В. М. Самійленко
А. М. Сич
О. А. Голуб

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ



«Вища школа»

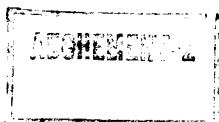
В. В. Григор'єва
В. М. Самійленко
А. М. Сич
О. А. Голуб

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

За редакцією доктора хімічних наук,
професора *О. А. Голуба*

*Затверджено Міністерством освіти
і науки України*

Підручник для студентів
нехімічних спеціальностей вищих
навчальних закладів



НТБ ВНТУ



445078

КИЇВ
«ВИЩА ШКОЛА»
2009

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
3-14

Гриф надано Міністерством освіти
і науки України (лист від 19 вересня 2008 р.
№ 1.4/18-Г-2051)

Рецензенти: доктори хімічних наук, професори *С. Д. Ісаєв* (Національний університет «Києво-Могилянська академія»), *В. І. Максін* (Національний університет біоресурсів і природокористування України), *О. П. Перепелиця* (Національний університет харчових технологій)

Редактор *В. С. Зацарний*

3-14 **Загальна хімія: Підручник / В. В. Григор'єва, В. М. Самійленко, А. М. Сич, О. А. Голуб; За ред. О. А. Голуба. — К.: Вища шк., 2009. — 471 с.: іл.**

ISBN 978-966-642-428-3

Висвітлено необхідні уявлення та закономірності з курсу загальної і неорганічної хімії в сучасній інтерпретації. Подано фактичний матеріал з хімії елементів та біологічні властивості елементів і їх сполук. Уточнено розміри атомів і йонів. Наведено дані з геохімії і хімії твердого тіла. Використано сучасну українську номенклатуру неорганічних сполук, яка максимально наближена до Міжнародної номенклатури IUPAC.

Для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Може бути корисним для учнів хімічних ліцеїв, коледжів та учнів старших класів загальноосвітньої школи.

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 978-966-642-428-3



В. Григор'єва, В. М. Самійленко,
А. М. Сич, О. А. Голуб, 2009

ВСТУП

Матерія і рух. Хімія, як і будь-яка інша природнича наука — фізика, біологія, геологія, — вивчає навколишній світ.

Предметом природничих наук є матерія і рух у їх непорушній єдності.

Матерія існує незалежно від свідомості людини і може лише сприйматися органами її чуття. Загальнонаукове поняття матерії охоплює весь навколишній світ, усі предмети та явища в їхньому взаємозв'язку. Відомо дві основні форми існування матерії — речовина і поле.

Речовина — це об'єднання матеріальних частинок, наприклад молекул, атомів, електронів та ін., що мають власну масу спокою. Хімічна речовина як форма існування матерії характеризується за певних умов відповідними фізичними властивостями. Розрізняють чотири стани речовини — твердий, рідкий, газуватий і стан плазми.

Поле (електромагнітне, гравітаційне, ядерне) — це вид матерії, яка не має власної маси спокою.

Між полем і речовиною є тісний взаємозв'язок. За певних умов елементарні частинки, наприклад електрон плюс позитрон, можуть переходити в кванти електромагнітного поля, і навпаки. Згідно з теорією відносності, кожній зміні маси речовини Δm відповідає певне значення енергії $\Delta E = \Delta mc^2$, де c — швидкість світла. Цей вираз (рівняння Ейнштейна) є кількісним співвідношенням між двома формами матерії.

Основна властивість матерії — здатність рухатися. Матерія без руху так само неможлива, як і рух без матерії. Є кілька форм руху матерії: фізична, хімічна, біологічна, геологічна тощо. Одна форма руху може переходити в іншу. Такий перехід, наприклад механічної форми руху в теплову, відбувається у певних, чітко еквівалентних кількостях.

Кожна наука вивчає свою форму руху матерії. Предметом хімії є хімічна форма руху. Характерною особливістю хімічної форми руху, на відміну від інших, є те, що під час хімічних процесів речовини, молекули і йони не зберігають свого початкового складу та структури, а зазнають різних перетворень.

Предмет хімії. *Хімія* — наука про склад, властивості та будову речовин, про їх перетворення, про залежність властивостей від складу і будови речовин, про взаємодію, добування і використання речовин.

Хімічні перетворення речовин супроводжуються зникненням одних властивостей і появою інших. Так, унаслідок горіння червоного фосфору на повітрі утворюється фосфор(V) оксид P_2O_5 , який виділяється у вигляді білого диму, а фосфор як речовина зникає.

Хімічні процеси можливі також без зміни якісного складу речовин. Наприклад, за помірного нагрівання червоний фосфор перетворюється на білий, властивості якого різко відрізняються від вихідної речовини. При цьому якісний склад речовини фосфору не змінюється, а кількісний склад і структура молекул фосфору стають іншими.

Хімія вивчає не лише речовини, їхні властивості, будову і перетворення, а й відіграє важливу роль у виробничій діяльності людини. Так, піддаючи хімічній переробці вихідну сировину (дерево, руду, нафту тощо), дістають потрібні матеріали — метали, скло, кераміку, в'язучі матеріали, пластичні маси, полімери, штучні волокна, каучуки, барвники, ліки, мінеральні добрива та ін.

Основні положення і закони хімії як науки були започатковані у XVIII ст. і остаточно розвинені у XIX ст. Проте широко використовувати хімічні технологічні процеси у виробничій діяльності людини почали лише у XX ст.

У першій половині XX ст. було освоєне і розвинене промислове виробництво дуже важливих видів хімічної продукції, таких як амоніак, синтетичний каучук, штучні волокна, мінеральні добрива, полімерні матеріали, гума, барвники тощо. У другій половині XX ст. набуло розвитку виробництво напівпровідників, п'єзоелектриків, феритів та інших функціональних матеріалів, які забезпечили розвиток радіо- та обчислювальної техніки, інформатики, приладобудування, засобів зв'язку тощо.

Останнім часом найновітніші технології, зокрема нанотехнології, ґрунтуючись на сучасних хімічних знаннях, дають змогу задовольняти зростаючі потреби техніки у XXI ст.

Нафтопереробна і нафтохімічна промисловість забезпечила не лише зростаючі потреби в пально-мастильних матеріалах, а й створила сировинну базу для промисловості органічного синтезу, виробництва полімерів, фарб, лаків тощо. Значно розвинулося виробництво синтетичних заміників не тільки шкіри, хутра, бавовни, а й металів і дерева, які широко використовують у побуті, машинобудуванні, транспорті, зокрема в авіа- та ракетобудуванні.

Подальші досягнення науково-технічного прогресу, а саме, освоєння космічного простору, використання біотехнології, застосування всесвітньої мережі Інтернет неможливе без наявності нових поліфункціональних матеріалів та речовин з комплексом фізичних, хімічних і механічних властивостей, здатних витримувати надвисокі й наднизькі температури, підвищений тиск, агресивні середовища і високі механічні навантаження.

Усі ці завдання хімічна наука і техніка успішно подолали. Так, створення нових унікальних матеріалів і їх застосування в приладобудуванні й комп'ютерній техніці та розвиток суміжних наук дали змогу глибше дослі-

дживати природу хімічних речовин, що, у свою чергу, зумовило бурхливий розвиток нових хімічних дисциплін, таких як біонеорганічна хімія, хімія поверхні, супрамолекулярна та нанохімія.

Нині головні завдання хімії полягають у пошуку й створенні нових сполук і матеріалів з необхідними властивостями, освоєння високих технологій, які б задовольнили зростаючі потреби людства в умовах епохи постіндустріальної цивілізації.

Однак слід зазначити, що розвиток хімічних науки і промисловості неможливий без урахування екологічних факторів, тобто без збереження в чистоті та незайманості навколишнього середовища (повітря, води, землі), а також відтворення, внаслідок утилізації вже вироблених відходів, довкілля в його первинно чистому стані.

Саме тому подальший розвиток хімічних виробництв пов'язують із безвідходними виробництвами, підприємствами із замкненим циклом забезпечення, екологічно чистими технологіями та ефективними методами природовідтворення.

РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ.
АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ
ВЧЕННЯ

Хімія як наука бере свій початок з другої половини XVIII ст., коли були застосовані кількісні методи дослідження хімічних реакцій. За допомогою кількісних методів наприкінці XVIII — на початку XIX ст. були встановлені основні закони хімії, що й зумовило подальший розвиток хімії як точної природничої науки.

§ 1. ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ

Один із фундаментальних і загальних законів природи — закон збереження маси — встановив російський учений М. В. Ломоносов. У 1748 р. він сформулював, а в 1756 р., вивчаючи хімічні перетворення металів під час нагрівання, експериментально підтвердив, що під час нагрівання речовини в запаяній реторті без доступу повітря ззовні сумарна маса металу та інших речовин усередині її після нагрівання залишається без зміни.

Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції. М. В. Ломоносов вважав, що **закон збереження маси речовин** є частиною загального закону природи і може бути поширений на інші форми руху матерії. Він писав, що тіло, яке своїм поштовхом збуджує інше до руху, втрачає від свого руху стільки само, скільки віддає іншому. В 1748 р. М. В. Ломоносов висловив гіпотезу, згідно з якою зміни в природі відбуваються так, що коли до чогось дещо додалося, то це віднімається від чогось іншого. Ця гіпотеза була розвинена лише в XIX ст. після відкриття другої частини загального закону природи — закону збереження енергії.

На початку XX ст. А. Ейнштейн запропонував принцип еквівалентності маси та енергії, згідно з яким зміна маси речовини Δm відповідає певній кількості енергії:

$$\Delta E = \Delta mc^2.$$

Оскільки швидкість світла c велика ($c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с), то незначні зміни маси мають зумовлювати величезні зміни енергії і, навпаки, відносно не-

великі енергетичні ефекти хімічних реакцій $[(1...5) \cdot 10^2 \text{ кДж/моль}]$ не можуть зумовити помітної зміни мас речовин, що реагують $[\Delta m = (1...6) \times 10^{-6} \text{ г}]$. Саме тому неодноразові спроби перевірки закону збереження маси речовин завжди підтверджували його правильність.

§ 2. ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ

Уже перші кількісні дослідження хімічних перетворень показали, що речовини реагують між собою лише у певних масових співвідношеннях. Для характеристики масових кількостей речовин, що взаємодіють одна з одною без залишку, було введено поняття «еквівалент».

Хімічним еквівалентом елемента називають таку масову кількість його, яка сполучається з 1,008 масової частки гідрогену чи з 8 масовими частками кисню або заміщує ті самі кількості кисню чи гідрогену в їхніх сполуках.

Еквівалент — це безрозмірна величина. Його можна обчислити виходячи з даних про склад сполуки. Наприклад, до складу гідрогенсульфіду H_2S входять 5,9 масових частки гідрогену і 94,09 масових часток сульфуру, звідси еквівалент сульфуру дорівнює 16,03. В магній оксиді MgO 60,4 масових частки магнію сполучаються з 39,6 масовими частками кисню. Отже, еквівалент E_{Mg} становить 12,15. Поняття про еквівалент у хімії поширюється не лише на елементи, а й на складні речовини, йони, радикали тощо.

Закон еквівалентів був експериментально встановлений німецьким ученим В.Ріхтером у 1797 р., а остаточно сформульований Дж. Дальтоном у 1803 р.: *хімічні елементи і речовини реагують між собою в масових кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам:*

$$m_1/m_2 = E_1/E_2.$$

Крім визначення еквівалента за хімічним складом сполуки певного елемента з гідрогеном чи киснем (прямий метод) або за кількістю гідрогену, що заміщує елемент у сполуках (метод витіснення), еквівалент будь-якої речовини можна обчислити, знаючи атомну або молекулярну масу. Так, еквівалент простої речовини та еквівалент елемента в складній сполуці обчислюють, виходячи з даних про атомну масу A і валентність елемента

$$E = A/w,$$

а еквівалент складної (бінарної, або псевдобінарної) сполуки A_nB_m обчислюють за формулою

$$E = \frac{M}{nw},$$

де M — молекулярна маса речовини; n — кількість атомів одного типу у сполуці; w — валентність цього атома.

Очевидно, що еквівалент складної сполуки дорівнює сумі еквівалентів її складових частин.

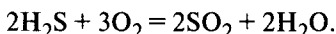
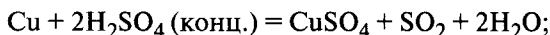
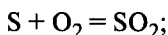
Отже, еквівалент — величина змінна і залежить від хімічної природи сполуки, зокрема від валентності у ній елемента. Наприклад, в MnO еквівалент мангану дорівнює 27,47, в Mn_2O_3 — 18,31, а в MnO_2 — 13,73.

§ 3. ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ. СПОЛУКИ СТАЛОГО І ЗМІННОГО СКЛАДУ

Із закону еквівалентів випливає, що співвідношення хімічних елементів у складній речовині повинно мати певну величину і не залежати від зовнішніх умов. Закон сталості складу речовин встановив у 1801 р. Ж. Пруст.

Зміст його полягає в тому, що кожна хімічна сполука незалежно від способу та умов її добування має певний масовий склад.

Наприклад, сульфур(IV) оксид можна добути за допомогою кількох хімічних реакцій:



Однак існує лише один сульфур(IV) оксид, в якому масові частки сульфу та кисню завжди становлять по 50 %.

Ще за часів Ж. Пруста правильність цього закону заперечував французький хімік К. Бертолле, який вважав, що склад речовини може змінюватись у певних межах. На той час переміг Ж. Пруст, який кількісними методами довів, що склад хімічної сполуки завжди сталий. Лише в XX ст. завдяки роботам Н. С. Курнакова було доведено, що в природі є два типи сполук — зі сталим і змінним складом.

Сполуки, які мають сталий склад і цілочислове атомне співвідношення компонентів, називають *дальтонідами*.

Для сполук сталого складу переважно характерний ковалентний зв'язок між атомами. В тому чи іншому агрегатному стані вони мають молекулярну структуру. До сполук сталого складу належать речовини, що за звичайних умов перебувають у газуватому (CO_2 , NH_3 , NO , HCl) або рідкому (H_2O , C_6H_6) станах, чи можуть бути легко переведені у них. До сполук сталого складу належать також кристалічні речовини з молекулярною структурою (I_2 , $C_{10}H_8$).

Сполуки, що мають змінний склад, а стехіометричне співвідношення компонентів яких не відповідає цілим числам, називають *бертолідами*.

Сполуки змінного складу не мають молекулярної структури. До них належить більшість твердих речовин, зокрема, переважна більшість кристалічних сполук перехідних металів. Так, сполуками змінного складу є оксиди, гідриди, сульфіді, нітриди, карбіди та інші бінарні сполуки *d*- і *f*-елементів.

Розглянемо детальніше деякі сполуки змінного складу. Типовою і добре вивченою сполукою змінного складу є ферум(II) оксид формального складу FeO , відомий у хімії і геології під назвою вюстит. Відповідно до стехіометричного складу для FeO на один атом феруму має припадати один атом кисню ($\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1$), або 50 % Fe і 50 % O . Проте насправді у складі вюститу завжди спостерігається нестача атомів феруму порівняно із стехіометричним співвідношенням $\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1$, тобто вміст феруму в ньому менше ніж 50 ат. %.

Тому формулу ферум(II) оксиду слід записувати як Fe_{1-x}O , де $x > 0$ і може змінюватися від 0,05 до 0,11. Загалом гомогенний вюстит має досить широкі межі складу, якому залежно від умов відповідає формула $\text{Fe}_{0,89-0,95}\text{O}$. Особливістю $\text{Fe}_{0,89-0,95}\text{O}$ як сполуки змінного складу є те, що співвідношення компонентів $\text{Fe} : \text{O}$ завжди менше, ніж стехіометричне значення 1 : 1. Нестехіометричність складу оксиду феруму Fe_{1-x}O можна пояснити хімічними властивостями заліза. Відомо, що за звичайних умов при наявності кисню повітря катіони феруму(II) у його сполуках спонтанно перетворюються на катіони феруму(III) за схемою $3\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}$.

Катіони Fe^{3+} , не порушуючи однофазності вихідного оксиду FeO , зумовлюють у ньому зменшення співвідношення $\text{Fe} : \text{O}$, тобто сприяють утворенню нестехіометричного оксиду $\text{Fe}_{0,89-0,95}\text{O}$. Прикладом ще одного типу сполук змінного складу є титан(II) оксид формального складу TiO . Особливістю титан(II) оксиду як сполуки змінного складу є те, що залежно від умов добування у ньому можливі як нестача атомів титану, так і нестача атомів кисню, тобто порушення стехіометричного співвідношення відбувається відносно обох атомів. Загалом нестехіометричний склад титану(II) існує в межах нестехіометричного складу, що відповідає формулі $\text{TiO}_{0,58-1,33}$. Це означає, що склад титан(II) оксиду з атомною часткою кисню від 0,58 до 1,00 характеризується нестачею атомів кисню, а склад з атомною часткою кисню від 1,00 до 1,33 має надлишок атомів кисню або нестачу атомів титану порівняно зі стехіометричним складом $\text{Ti} : \text{O} = 1 : 1$. До сполук змінного складу належать також інші оксиди титану $\text{TiO}_{1,9-2,0}$ (TiO_2) і $\text{TiO}_{1,45-1,56}$ (Ti_2O_3) та оксиди інших перехідних металів, наприклад $\text{Mn}_{0,94-0,99}\text{O}$, $\text{UO}_{2,5-3,0}$ тощо.

Як уже зазначалося, сполуки змінного складу крім оксидів характерні також для гідридів ($\text{TiH}_{0,88-1,00}$, $\text{NbH}_{0,67-0,99}$), карбідів ($\text{VC}_{0,66-0,88}$), нітридів ($\text{TaN}_{0,6-0,9}$) та інших сполук перехідних металів. Аналогічні сполуки s - і p -елементів зазвичай мають сталій склад (P_3O_3 , NO_2 , H_2S , CS_2).

Отже, склад хімічних сполук залежно від типу хімічного зв'язку, агрегатного стану речовин та умов їх добування може бути як сталим, так і змінним. Тому **закон сталості складу** формулюють так: *якщо хімічна сполука має молекулярну структуру, то незалежно від умов її добування склад її залишається сталим. Склад хімічної сполуки, що не має молекулярної структури, може змінюватися у певних межах (ділянка гомогенності) залежно від умов добування.*

§ 4. ЗАКОН КРАТНИХ ВІДНОШЕНЬ

Велике значення для ствердження атомістичної теорії мало відкриття Дж. Дальтоном *закону кратних відношень*. Вивчаючи випадки, коли два хімічних елементи взаємодіють між собою у кількох різних масових співвідношеннях, утворюючи при цьому різні хімічні сполуки, він у 1803 р. встановив: *якщо два елементи утворюють між собою кілька хімічних сполук, то масові кількості одного із елементів, що припадають у цих сполуках на ту саму масову кількість другого елемента відносяться між собою як прості цілі числа*.

Цей закон стосується сполук сталого складу, тобто тих, що мають молекулярну структуру. Для сполук, які не мають молекулярної структури, масові кількості одного елемента, що припадають на ту саму кількість іншого елемента, можуть співвідноситись між собою як дробові числа.

Так, нітроген з киснем утворює п'ять оксидів молекулярної структури (табл. 1), де співвідношення між масовими кількостями кисню, що припадають на ту саму масову кількість нітрогену, дорівнює 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Таблиця 1. Оксиди нітрогену молекулярної структури

Оксид	Склад, масова частка, %		Масова частка кисню на одну масову частку нітрогену	Співвідношення між кількостями кисню
	нітроген	киснем		
N ₂ O	63,7	36,3	1 : 0,57	1
NO	46,7	51,3	1 : 1,14	2
N ₂ O ₃	36,9	63,1	1 : 1,71	3
NO ₂	30,5	69,5	1 : 2,28	4
N ₂ O ₅	25,9	74,1	1 : 2,86	5

Отже, для кожного хімічного елемента є найменша масова кількість, яка може сполучатися з іншими хімічними елементами. Найменшу складову хімічного елемента називають *атомом*.

§ 5. АТОМНА МАСА

Поняття про атомну масу було введено Дж. Дальтоном. Оскільки абсолютну масу атома визначити в той час було неможливо, для характеристики маси кожного атома Дж. Дальтон запропонував скористатися відносними атомними масами. За одиницю атомної маси він узяв масу атома найлегшого елемента — Гідрогену. Маси атомів інших елементів визначали з даних про хімічний склад їх сполук із гідрогеном як відношення масових кількостей елемента на одну масову кількість гідрогену.

Припустивши, що хімічні сполуки мають найпростіший склад, наприклад вода — НО, Дж. Дальтон уперше визначив атомні маси деяких елементів. Проте ці значення атомних мас фактично збігалися з еквівалентами

хімічних елементів і мали різні значення в різних сполуках. Сучасні величини атомних мас було встановлено у другій половині XIX ст. після ствердження поняття «молекула».

Після Дж. Дальтона атомні маси багатьох хімічних елементів встановив Я. Берцеліус, який відносив їх до атомної маси кисню, прийнявши її за 300. У 1860р. Ж. Стас запропонував прийняти атомну масу кисню за 16, тоді атомна маса водню дорівнює 1,008. Шкала атомних мас за киснем набула загального визнання і всі атомні маси хімічних елементів визначали за цією шкалою.

У 1960 р. на Міжнародному з'їзді фізиків, а в 1961 р. на Міжнародному з'їзді хіміків було прийнято єдину сучасну карбонову (вуглецеву) шкалу атомних мас, в основу якої покладено одиницю, що дорівнює 1/12 маси атома легкого нукліда карбону ^{12}C .

Атомна маса — це маса атома, виражена в атомних одиницях маси.

Атомна одиниця маси (а. о. м.) дорівнює $1,660 \cdot 10^{-24}$ г. Атомна маса показує, у скільки разів маса певного хімічного елемента більша за 1/12 маси нукліда карбону (вуглецю) $^{12}_6\text{C}$ (1 а.о.м.). Наприклад, атомна маса сульфору дорівнює 32 а.о.м. Це означає, що атом сульфору $^{32}_{16}\text{S}$ у 32 рази важчий за 1 а.о.м. Значення атомних мас елементів у атомних одиницях маси наведено в періодичній системі хімічних елементів.

§ 6. РОЗВИТОК УЯВЛЕНЬ ПРО АТОМИ І МОЛЕКУЛИ

Гіпотези про дискретну будову речовин висловлювали дуже давно. Ще античні філософи уявляли навколишній світ, виходячи з первісних начал. У V ст. до н. е. у працях давньогрецьких філософів Левкіппа і Демокріта висловлювалася думка про те, що всі природні тіла побудовані з атомів. На їхню думку, атоми — це неподільні, невидимі, тверді, маленькі частинки. Всі атоми здатні рухатися і тим самим зумовлювати будь-які зміни в природі.

У хімічну науку поняття про атом увів М. В. Ломоносов. У 1741 р. у праці «Елементи математичної хімії» він допустив існування в речовинах двох типів частинок — елементів (атомів) і корпускул (молекул). За М. В. Ломоносовим, елементи є частинами тіла, які не складаються з будь-яких інших тіл. Корпускули — це скупчення хімічних елементів в одну невелику масу.

Експериментально поняття про атом, висловлене Ломоносовим, було підтверджено законом кратних відношень Дальтона. Крім обґрунтування поняття «атом» Дж. Дальтон ввів для атома одну з найважливіших його характеристик — атомну масу. За Дальтоном, кожний атом має свою атомну масу, величину якої можна визначити експериментально.

Подальший розвиток учення про будову речовини пов'язаний із обґрунтуванням поняття про молекулу, визначенням молекулярних мас і формул речовин. Розв'язання цих проблем відбувалося на основі вивчення хімічних реакцій між газами.

§ 7. ЗАКОН ОБ'ЄМНИХ ВІДНОШЕНЬ ГЕЙ-ЛЮССАКА

Вивчаючи співвідношення між об'ємами реагуючих газів, французький хімік Ж. Гей-Люссак установив: *за однакових умов об'єми газів, що вступають у реакцію, відносяться між собою і до об'ємів газів, що утворилися, як невеликі цілі числа.*

Наприклад, з одним об'ємом кисню завжди реагують два об'єми водню з утворенням двох об'ємів водяної пари, тобто їх об'ємні співвідношення дорівнюють 1 : 2 : 2.

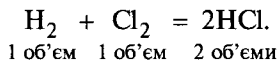
§ 8. МОЛЕКУЛЯРНА МАСА

Закон Авогадро. А. Авогадро розумів, що одних уявлень про атоми не досить для пояснення хімічних реакцій між газами, і ввів поняття про молекулу як найменшу частинку речовини, яка складається, у свою чергу, з атомів. Молекули можуть складатися із атомів одного елемента (проста речовина) і різних (складна речовина) хімічних елементів

У 1811 р. А. Авогадро сформулював закон: *у рівних об'ємах будь-яких газів за однакових умов міститься однакове число молекул.*

Незважаючи на прогресивність, погляди Авогадро не відразу були прийняті хіміками, оскільки на той час у хімії панували погляди шведського хіміка Я. Берцеліуса про електрохімічний дуалізм речовин. Згідно з цією гіпотезою, в одних атомах переважає негативний, а в інших — позитивний заряд, тобто між собою можуть взаємодіяти лише атоми з різними зарядами. Ці погляди Я. Берцеліуса гальмували розвиток уявлень про молекули, зокрема простих речовин.

Лише у середині XIX ст. завдяки працям С. Канніццаро закон Авогадро набув широкого визнання. На основі закону Авогадро в 1860 р. С. Канніццаро запропонував метод визначення молекулярних мас. Крім того, закон Авогадро дав змогу встановити склад молекул простих газів. Так, молекули флуору, хлору, бром, азоту, кисню, водню складаються з двох атомів. Відомо, що хлор і водень реагують з утворенням хлороводню в об'ємних співвідношеннях 1 : 1 : 2. З погляду закону Авогадро це означає, що при взаємодії хлору і водню утворюється вдвоє більше молекул хлороводню, ніж було взято молекул водню і хлору. Це можливо лише за умови, що молекули хлору і водню двохатомні, а реакція між ними відбувається за рівнянням



На основі закону Авогадро було встановлено склад деяких речовин. З наведеного вище прикладу випливає, що молекула хлороводню складається з одного атома гідрогену і одного атома хлору. Знаючи, що кисень і гідроген реагують у співвідношенні 1 : 2, а склад їхніх молекул двохатомний H_2 і O_2 , можна довести, що молекула води містить один атом кисне-ну і два атоми гідрогену H_2O .

Отже, закон Авогадро пояснив уже відомі факти, обґрунтував поняття про молекулу, дав змогу встановити склад молекул і визначити основну їх характеристику — молекулярну масу.

Молекулярну масу речовини можна визначити як відносну масу молекули, виражену в атомних одиницях маси. Молекулярна маса речовини дорівнює сумі атомних мас елементів, що входять до складу молекули.

Молі, молярний об'єм. У практичній діяльності не оперують такими кількостями речовини, як атом і молекула. Для вимірювання кількості речовини в хімії використовують одиницю, яку називають молям.

Моль — це кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів, йонів, еквівалентів тощо), скільки атомів містить 12 г нукліда ^{12}C .

Число структурних одиниць (молекул, атомів, йонів, електронів), що містить 1 моль речовини, дорівнює $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$. Цю величину називають *числом Авогадро*.

Отже, моль будь-якої речовини — це така її кількість, що містить $6,02 \times 10^{23}$ молекул, атомів, йонів тощо.

Масу одного моля певної речовини у грамах називають *молярною, або мольною, масою*. Молярну масу вимірюють у грамах на моль (г/моль). Чисельно вона дорівнює молекулярній (або атомній чи еквівалентній) масі тієї або іншої речовини. При застосуванні понять «моль» і «молярна маса» потрібно чітко розрізняти структурні одиниці речовини, про які йдеться в кожному конкретному випадку. Так, молярна маса дорівнює, г: молекул водню H_2 — 2; атомів гідрогену H — 1; молекул H_2SO_4 — 98; еквівалентів H_2SO_4 — 49; атомів кальцію Ca — 40; йонів кальцію Ca^{2+} — 40.

Відповідно до закону Авогадро, одна й та сама кількість молекул будь-якого газу за однакових умов займає один і той самий об'єм. Оскільки моль будь-якої речовини у газуватому стані містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, то їхні об'єми за однакових умов будуть однаковими. Дійсно, для газів було встановлено, що моль будь-якої речовини за нормальних умов (0°C ; $101\,325\text{ Па}$) займає однаковий об'єм, а саме, $22,4\text{ дм}^3$. Так, маса 1 л водню за нормальних умов дорівнює $0,09\text{ г}$, звідси

$$V_{\text{H}_2} = \frac{2,016 \cdot 1}{0,09} = 22,4\text{ л.}$$

Знаючи число Авогадро і величину моля, можна обчислити абсолютні маси атомів і молекул. Так, маса одного атома Гідрогену:

$$m_{\text{H}} = \frac{1,0\text{ г}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24}\text{ г,}$$

а маса найважчого в природі атома Урану

$$m_{\text{U}} = \frac{238\text{ г}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,95 \cdot 10^{-22}\text{ г.}$$

Маси інших атомів мають проміжні значення між воднем і ураном.

Визначення молекулярних мас. Один із найпростіших методів визначення молекулярних мас ґрунтується на законі Авогадро. Відповідно до цього закону, маси однакових об'ємів газів за однакових умов відносяться як їх молекулярні маси:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2.$$

Відношення мас однакових об'ємів двох різних газів називають *відносною густиною першого газу за другим*:

$$D = m_1/m_2.$$

Якщо один із газів — водень, молекулярна маса якого $M_{H_2} = 2,016$, то це рівняння можна записати як

$$D = \frac{m_1}{M_{H_2}};$$

$$M = 2,016 D_{H_2},$$

тобто молекулярна маса будь-якого газу дорівнює подвійній густині цього газу за воднем. Знаючи густину газу за повітрям, можна обчислити молекулярну масу за рівнянням

$$M = 29 D_{\text{пов}},$$

де число 29 — середня молекулярна маса повітря.

Отже, визначення молекулярних мас за законом Авогадро зводиться до встановлення відносної густини речовини в газуватому стані.

Молекулярну масу можна також обчислити, виходячи з рівняння стану газу:

$$\frac{Vp}{T} = \frac{V_0 p_0}{T_0},$$

де V — об'єм газу за тиску p і температури T ; V_0 — об'єм газу за нормальною тиску p_0 і температури T_0 (273 К).

Якщо взяти 1 моль речовини за нормальних умов ($V_0 = 22,4 \text{ дм}^3$, $p_0 = 101,325 \text{ кПа}$, $T_0 = 273 \text{ К}$), то співвідношення $V_0 p_0 / T_0 = R$ є сталою величиною, яку називають *універсальною газовою сталою*. Залежно від одиниць виміру

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}} \left(R = 0,082 \frac{\text{дм}^3 \cdot \text{атм}}{\text{град} \cdot \text{моль}}; R = 62\,400 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{рт.ст.}}{\text{град} \cdot \text{моль}} \right).$$

Рівняння стану газу для одного моля речовини має вигляд

$$pV = RT,$$

а для будь-якої кількості газу

$$pV = \nu RT.$$

Підставивши в останнє рівняння $\nu = m/M$, тобто кількість молів речовини, матимемо:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (1)$$

За рівнянням Клапейрона — Менделєєва (1) можна обчислити молярну масу речовини, знаючи, який об'єм займає відома маса газу m за температури T і тиску p :

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

§ 9. ВИЗНАЧЕННЯ АТОМНИХ МАС ЕЛЕМЕНТІВ

Для простих газуватих речовин (кисню, азоту, хлору, флуору тощо) атомні маси можна обчислити за молекулярною масою, враховуючи двоатомність їх молекул.

Атомні маси хімічних елементів, які не утворюють простих газуватих речовин, визначають за методом Канніццаро (1858 р.). Для цього потрібно мати значення молекулярних мас кількох газуватих сполук певного елемента і дані хімічного аналізу про вміст його у цих сполуках.

Ідея С. Канніццаро була дуже простою і полягала в тому, що в молекулу речовини не може входити менше ніж один атом елемента. Тому найменша масова кількість хімічного елемента в атомних одиницях і буде його атомною масою. Результати визначення атомної маси карбону за методом Канніццаро подано в табл. 2.

Як випливає з даних табл. 2, кількість карбону в усіх наведених сполуках кратна 12, а найменше число з них — 12. Отже, атомна маса карбону дорівнює 12.

Для визначення атомних мас хімічних елементів, прості речовини яких не можна перевести у газуватий стан і які не утворюють летких сполук, є також кілька методів. Найпростіший із них ґрунтується на правилі Дюлонга і Пті.

Таблиця 2. Визначення атомної маси карбону

Сполука	Масова частка карбону, %	Молекулярна маса сполуки	Вміст карбону на одну молекулу, а. о. м.
Метан CH_4	75	16	12
Етан C_2H_6	80	30	24
Ацетилен C_2H_2	92,31	26	24
Пропан C_3H_8	81,80	44	36
Карбон(II) оксид CO	42,86	28	12

У 1819 р. ці вчені, вивчаючи теплоємність металів, установили, що *добуток атомної маси відповідного елемента на питому теплоємність простої речовини (у твердому стані) є приблизно сталою величиною*. Цю величину називають **атомною теплоємністю**.

Атомна теплоємність більшості простих речовин, що перебувають у твердому стані, становить 25–27 Дж/(моль · К) (середнє значення 26 Дж/(моль · К))

$$A_c = 26 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (2)$$

Знаючи еквівалент речовини і його приблизну атомну масу, визначену із співвідношення (2), можна знайти цілочисловий коефіцієнт, на який слід помножити еквівалент, щоб розрахувати точну атомну масу. Цей коефіцієнт є валентністю хімічного елемента. Тому точне значення атомної маси його визначають із співвідношення

$$A = Ew, \quad (3)$$

де E — еквівалент елемента; w — валентність елемента.

§ 10. ЗНАЧЕННЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЧЕННЯ

Атомно-молекулярне вчення мало дуже велике значення для розвитку хімії. На основі атомно-молекулярного вчення остаточно визначено поняття «атом» і «молекула»; встановлено різницю між атомними, молекулярними і еквівалентними масами, введено для користування єдині хімічні формули.

Згідно з атомно-молекулярним ученням, об'єктом хімії є атоми і молекули.

Атом — це найменша частинка хімічного елемента, що зберігає його типові властивості. Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, які перебувають на певних енергетичних рівнях. Атоми різних елементів відрізняються один від одного величиною заряду ядра і мають різні атомні маси.

Отже, з погляду атомно-молекулярного вчення **хімічним елементом** називають вид атомів, що мають однаковий заряд ядра і характеризуються певною атомною масою.

Хімічні елементи позначають відповідними символами, які складаються з першої або двох перших літер латинської назви цього елемента, наприклад, H — Hydrogenum, He — Helium, Li — Lithium, Be — Beryllium, O — Oxygenum, Cu — Cuprum.

Згідно з атомно-молекулярним ученням, **молекулою** називають найменшу частинку речовини, яка здатна самостійно існувати і має всі хімічні властивості речовини.

Для газуватих речовин склад найменших їх частинок збігається з формулами цих речовин, наприклад O_2 , CO_2 , CH_4 , HCl тощо.

Для твердих тіл, зокрема для кристалічних речовин, найменша частинка не завжди здатна самостійно існувати. Носієм хімічних властивостей у твердому тілі є комбінації атомів або йонів, що утворюють речовину. В кристалах усі атоми зв'язані однаковими валентними зв'язками, тобто сили, що об'єднують атоми в молекулу, поширюються на весь об'єм кристала. Отже, можна вважати, що монокристал будь-якого розміру — це одна молекула. Так, кристал діаманта незалежно від його величини є молекулою карбону.

Визначення поняття атома і молекули дало змогу встановити відмінність між простою і складною речовинами, або хімічною сполукою.

Простою речовиною називають індивідуальну речовину, молекули або кристали якої складаються з атомів одного елемента, наприклад H_2 , N_2 , діамант, сірка.

Хімічною сполукою, або складною речовиною, називають індивідуальну речовину, молекули або кристали якої складаються з атомів двох або більшого числа елементів, наприклад HCl , $NaCl$, HNO_3 , $HNCS$, CaC_2 .

Крім того, атомно-молекулярне вчення дало чітке визначення валентності елемента.

Валентність елемента — це здатність його атомів приєднувати певне число атомів іншого елемента.

За одиницю валентності прийняли валентність атома гідрогену, тобто число атомів гідрогену, яке атом певного елемента може приєднувати або заміщувати у сполуках, є величиною валентності цього атома.

Між основними характеристиками елемента — атомною масою, еквівалентом і валентністю — існує співвідношення (3). Сучасні уявлення про валентність подано у розділі «Хімічний зв'язок. Будова молекул і кристалів».

§ 11. ПОШИРЕННЯ У ПРИРОДІ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Геохімічні дослідження кількісного та якісного складу мінералів нашої планети дали змогу визначити відносний вміст хімічних елементів у земній корі. Останнім часом встановлено, що в космосі трапляються ті самі хімічні елементи, що й на Землі, а також, що відношення вмісту нуклідів для того самого хімічного елемента земної поверхні, метеоритів і зразків місячної поверхні дуже близькі між собою. Це дає змогу вважати, що відношення вмісту нуклідів у речовині Сонячної системи однакове. Крім того, це свідчить про спільність походження всіх тіл Сонячної системи і про те, що атомний вміст основних елементів для них має близькі значення.

Атомний вміст хімічних елементів у земній корі, Сонці та метеоритах, який виражається кількістю атомів елемента, що припадає на 10^6 атомів Силіцію, подано в табл. 3. Як впливає з даних таблиці, вміст основних елементів (O, Na, Mg, Si, S, Ca, Fe, Cu) у них однаковий, для інших (H, B, C, Mo, Pb та ін.) — він дещо відрізняється. Так, вміст таких хімічних елементів, як H, He, у земній корі значно менший, що, очевидно, пов'язано з втратою цих газів, унаслідок чого вони зникли за час існування нашої планети.

ІТБ ВІНТУ
М. Вінниця

Дані про відносний вміст хімічних елементів у земній корі подано в табл. 4.

У геохімії відносний уміст хімічних елементів виражають у кларках.

Кларк — це кількість певного хімічного елемента в системі, що виражається у відсотках (масовий або атомний кларк).

Середні значення відносного вмісту елементів (масові кларки) вперше було визначено наприкінці ХІХ — на початку ХХ ст. Д. Кларком, В. Гольдшмідтом та А. Ферсманом. У 1962 р. А. П. Виноградов отримав найдостовірніші дані про відносний вміст хімічних елементів у земній корі, які наведено далі.

Найпоширенішим хімічним елементом на Землі є Оксиген, атомний кларк якого становить 58 %, а масовий — 47 %. Вісім хімічних елементів (Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум, Кальцій, Натрій, Калій і Магній) становлять 98,53 % загальної маси земної кори. На всі інші хімічні елементи припадає лише 1,47 %.

Усі хімічні елементи умовно поділяють на три групи — поширені, рідкісні, розсіяні.

Таблиця 3. Вміст хімічних елементів у земній корі, Сонці та метеоритах (кількість атомів на 10^6 атомів Si)

Хімічний елемент	Логарифм вмісту атомів			Хімічний елемент	Логарифм вмісту атомів		
	у земній корі	у метеоритах	на Сонці		у земній корі	у метеоритах	на Сонці
H	6,0	—	10,5	P	4,1	3,4	3,9
Li	1,7	1,7	-0,7	S	5,7	5,0	5,7
B	0,8	1,4	1,3	K	3,6	3,5	3,5
C	4,5	3,7	7,1	Ca	4,9	4,7	4,8
O	6,5	6,5	7,3	Ti	3,4	3,2	3,2
Na	4,8	4,7	4,7	Fe	6,0	5,8	6,1
Mg	6,0	6,0	6,0	Cu	2,8	2,4	2,7
Al	5,0	4,7	4,9	Mo	0,4	-0,01	0,4
Si	6,0	6,0	6,0	Pb	0,2	-0,8	0,3

Таблиця 4. Атомні й масові кларки деяких хімічних елементів (за А. П. Виноградовим, 1962 р.)

Хімічний елемент	Відносний вміст у земній корі		Хімічний елемент	Відносний вміст у земній корі	
	ат. %	мас. частка, %		ат. %	мас. частка, %
O	58,0	47,0	Ca	2,0	2,96
Si	20,0	29,0	Fe	2,0	4,65
Al	6,6	8,05	K	1,4	2,50
H	3,0	0,15	Ti	0,25	0,45
Na	2,4	2,5	C	0,15	0,023
Mg	2,0	1,87			

До поширених хімічних елементів належать наведені вище вісім елементів, а також Гідроген, Карбон, Цинк (масова частка $8,3 \cdot 10^{-3} \%$), Купрум ($4,7 \times 10^{-3}$), Манган (0,10), Хлор ($1,7 \cdot 10^{-2}$), Нітроген ($1,9 \cdot 10^{-3}$). Фосфор ($9,3 \cdot 10^{-2}$), Сульфур ($4,7 \cdot 10^{-2}$), Флуор ($6,6 \cdot 10^{-2}$), Барій ($6,5 \cdot 10^{-2}$), Стронцій ($3,4 \cdot 10^{-2}$) і Хром ($8,3 \cdot 10^{-3}$), загальний вміст яких становить 99,15 % маси земної кори.

Рідкісні елементи — це малопоширені у природі або мало вивчені хімічні елементи, зокрема Літій (масова частка $3,2 \cdot 10^{-3} \%$), Рубідій ($1,5 \cdot 10^{-2}$), Лантан ($2,9 \cdot 10^{-3}$), Уран ($2,5 \cdot 10^{-4}$), Реній ($2 \cdot 10^{-8}$). До рідкісних належать також розсіяні елементи.

Розсіяними називають хімічні елементи, вміст яких у земній корі незначний і які не утворюють власних родовищ, а трапляються як домішки в інших елементах, наприклад Індій (масова частка $2,5 \cdot 10^{-5} \%$), Гафній ($1 \cdot 10^{-4}$), Телур ($1 \cdot 10^{-7}$) тощо.

Отже, основою віднесення хімічного елемента до поширеного чи рідкісного є не вміст його у земній корі, а здатність утворювати власні родовища і мінерали, а також легкість добування. Так, Купрум (масова частка $4,7 \cdot 10^{-3} \%$) вважають поширеним елементом, оскільки для нього характерне концентрування у великих родовищах, а Рубідій (масова частка $1,5 \times 10^{-2} \%$), якого значно більше у земній корі, є типовим рідкісним елементом, оскільки він не утворює власних мінералів, а трапляється в природі як домішка до мінералів калію.

У природі хімічні елементи трапляються в різному стані (рис. 1). Благородні гази (He, Ar, Kr тощо), платинові метали і благородні метали (Pt, Pd, Au, Ag тощо) переважно містяться в елементному стані. Найбільше хімічних елементів у природі поширено у зв'язаному стані з киснем. До таких елементів належать Гідроген, Карбон, Ферум, Силіцій, Манган,



Рис. 1. Форми існування хімічних елементів у природі

Алюміній тощо. Значна частина хімічних елементів, зокрема кольорових металів (Zn, Cd, Hg, Cu, Co, Ni, Pb та ін.), трапляються у вигляді сульфідів. Ці метали здатні утворювати родовища, в яких вони містяться разом, наприклад полісульфідні руди.

Лужні метали здатні утворювати сполуки з хлором, бромом, наприклад NaCl. Родовища цих сполук утворилися внаслідок випаровування океанів. Лужноземельні метали і магній найчастіше трапляються у вигляді карбонатів на зразок CaCO_3 або сульфатів BaSO_4 .

Отже, у вільному стані в природі трапляється лише невелика кількість хімічних елементів, а всі інші — у вигляді природних сполук, якими здебільшого є оксиди, сульфіди, галогеніди, карбонати.

Запитання для самоконтролю

1. Як записується рівняння А. Ейнштейна, що відображає принципи еквівалентності маси та енергії? Чи протирічить це рівняння закону збереження маси речовини?
2. Чи є молярна маса еквівалента певного хімічного елемента сталою величиною? Порівняйте значення еквівалента Нітрогену в оксидах N_2O , NO, N_3O_3 та NO_2 . Від якої величини залежить значення еквівалента?
3. Яке основоположне вчення ґрунтується на законах стереохіметрії?
4. Чи заперечує ефект існування сполук змінного складу (бертолідів) закону сталості складу?
5. Дайте визначення та поясніть суть таких понять: молярна маса, моль, молекула.
6. Що є основою віднесення хімічних елементів до поширених або рідкісних у земній корі?

РОЗДІЛ 2 БУДОВА АТОМА І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ. ЯДРО АТОМА. ЯДЕРНІ РЕАКЦІЇ

§ 12. СКЛАДНІСТЬ БУДОВИ АТОМА І ЇЇ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ ДОКАЗ

До кінця XIX ст. в хімії панувало метафізичне уявлення про атом. Вважали, що атом — це найменша частинка простої речовини, що він неподільний. Завдяки дослідженням багатьох учених було встановлено, що атом подільний і є складною системою. Найважливішими з досліджень, які лягли в основу створення теорії атома, є відкриття електронів і явища радіоактивності.

Перші дані про складність будови атома було здобуто при вивченні катодного випромінювання, що утворюється внаслідок проходження елек-

тричного струму крізь розріджені гази. Катодне випромінювання виникає в скляній посудині, з якої викачано повітря і в яку впаяно металеві катод К і анод А (рис. 2). Якщо під'єднати ці електроди до джерела струму високої напруги і ввімкнути струм, то катод випускає невидиме для ока проміння, яке, пройшовши крізь вузький отвір в аноді та металеві пластинки *E*, потрапляє в простір *M*, де зумовлює блакитне світіння (люмінесценцію) скла, причому світіння не залежить від природи катода. Створення електричного поля між пластинками *E* зумовлює переміщення блакитного світіння у бік позитивного полюса зовнішнього поля. Аналогічне відхилення спостерігається, якщо піднести до проміння магніт. На основі цих фактів англійський фізик В. Крукс у 1880 р. висловив припущення, що катодне випромінювання є потоком негативно заряджених частинок, які дуже швидко рухаються.

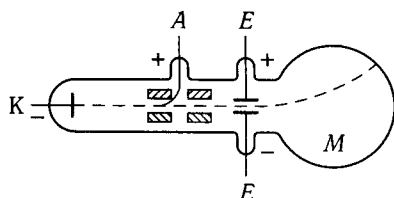


Рис. 2. Схема катодної трубки

Вивчення катодного випромінювання та вимірювання його відхилення в електричному і магнітному полях показало, що це потік найдрібніших частинок, які несуть найменший електричний заряд. Ці частинки назвали *електронами*. Було обчислено заряд електрона, відношення заряду до маси, а потім і його масу. Заряд електрона дорівнює $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Маса електрона дорівнює $9,1094 \cdot 10^{-28}$ г, що становить приблизно $1/1840$ маси атома Гідрогену.

Дослідження катодного випромінювання показало, що воно виникає під час бомбардування поверхні катода позитивними йонами газів, які утворюються в трубці внаслідок розряду.

Вільні електрони утворюються не лише під час проходження електричного струму крізь розріджені гази, а й під час прожарювання металів, дії на них ультрафіолетового випромінювання. Все це є доказом того, що електрони входять до складу атомів речовин і можуть відриватися від них за певних умов.

Важливу роль у встановленні складної природи атома відіграло відкриття і вивчення радіоактивності. Відомо, що деякі речовини під дією світла продовжують деякий час самі світитися. Це явище називають *люмінесценцією*. Досліджуючи дію різних речовин на фотопластинку, французький фізик А. Беккерель (1896 р.) помітив, що сіль урану $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ діє на фотографічну пластинку і без попереднього її освітлення. Так, він установив, що сполуки урану випромінюють невидиме проміння, яке спричинює почорніння фотографічної пластинки, проходячи не лише крізь чорний папір, а й крізь дерево чи тонкі пластинки металу.

Дослідами А. Беккереля зацікавилися вчені, зокрема, М. Склодовська-Кюрі встановила, що подібно до сполук урану на фотопластинку діє торій. Крім того, М. Склодовська-Кюрі помітила, що дія на фотопластинку природних руд урану сильніша, ніж чистого його оксиду. З цього вона зроби-

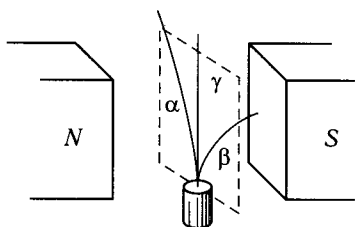


Рис. 3. Розщеплення радіоактивного випромінювання у магнітному полі

ла висновок, що мінерали урану містять невідомий елемент, активніший за Уран.

У 1898 р. М. Склодовська-Кюрі і її чоловік П. Кюрі виявили в урановій руді ще два елементи, які діють на фотопластинку, — Полоній (від лат. *Polonia* — Польща) і

Радій (від лат. *radius* — промінь).

Здатність деяких хімічних елементів випромінювати невидиме для ока проміння, яке спричинює почорніння фотографічних пластинок, проходить крізь речовини, йонізує повітря, називають *радіоактивністю*, а відповідні елементи — *радіоактивними*.

Досліди показали, що радіоактивність препарату визначається лише вмістом радіоактивного елемента і не залежить від природи сполуки та зовнішніх умов. Це свідчить про те, що радіоактивність зумовлена спонтанним розпадом атомів радіоактивних елементів.

Вивчаючи природу радіоактивного випромінювання, видатний англійський фізик Е. Резерфорд у 1899 р. встановив, що воно неоднорідне. Під дією магнітного поля радіоактивне випромінювання розщеплюється на три пучки, один з яких не змінює свого початкового напрямку, а два інші відхиляються у протилежні боки до полюсів магніту (рис. 3). Пучок проміння, яке не відхиляється в магнітному полі і не несе електричного заряду, називають *γ-промінням*. Це електромагнітне випромінювання, яке характеризується великою проникною здатністю. Відхилення двох інших пучків під дією магнітного поля показало, що вони складаються з електророзаряджених частинок. Проміння, яке відхиляється до позитивного полюса (*β-випромінювання*), складається з негативно заряджених частинок дуже малої маси. Це — потік електронів. Проміння, яке відхиляється до негативного полюса (*α-випромінювання*), — це частинки із значною масою, що мають позитивний заряд. Вивчаючи відхилення *α-проміння* в електричному і магнітному полях, Е. Резерфорд у 1902 р. встановив, що *α-випромінювання* складається з частинок, маса і заряд яких відповідають атомним ядрам Гелію.

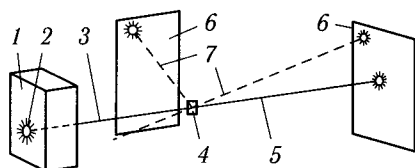
§ 13. ПЕРШІ МОДЕЛІ АТОМА

Унаслідок вивчення катодного випромінювання та радіоактивності було доведено, що до складу атомів елементів входять електрони. Оскільки атоми електронейтральні, то вони мають містити стільки позитивних зарядів, скільки міститься у них електронів. Як же розміщуються в атомі електрони та позитивні заряди?

Першу модель атома запропонував у 1903 р. Дж. Томсон. За його гіпотезою атом мав вигляд суцільної позитивно зарядженої сфери, в якій розміщені незначні за розмірами (порівняно з атомами) негативно заряджені

Рис. 4. Схема досліду Е. Резерфорда:

1 — свинцева скринька; 2 — препарат радію; 3 — потік α -частинок; 4 — металева пластинка; 5 — потік α -частинок, що пройшли крізь пластинку без відхилення; 6 — спеціальні екрани; 7 — відхилений потік α -частинок



електрони. Виходячи з розміщення хімічних елементів у періодичній системі і періодичної зміни їхніх хімічних властивостей, Дж. Томсон припустив, що електрони в атомі розміщуються пошарово і хімічні властивості елементів зумовлені зовнішнім шаром електронів. Така модель атома могла пояснити лише деякі його властивості (випромінювання, розсіювання, вбирання світла). Багато які експериментальні дані, зокрема досліди Е. Резерфорда, модель Дж. Томсона пояснити не могла.

Для перевірки цієї моделі та точнішого визначення внутрішньої будови атома Е. Резерфорд провів серію дослідів з α -частинками, які утворюються під час радіоактивного розпаду. Він спрямував їх на тоненькі металеві пластинки, спостерігаючи за їх рухом (рис. 4). Було встановлено, що переважна більшість α -частинок проникає крізь металеві пластинки, деякі з них відхилялися під певним кутом від прямолінійного напрямку руху і лише незначну кількість (1 частинку на 10 000) було відкинуто у вихідне положення. Однак проходження α -частинок крізь металеву пластинку і відбивання від неї не можна пояснити з погляду моделі атома Дж. Томсона. Так, α -частинка, яка має подвійний позитивний заряд і значну масу, у разі її швидкого руху ($\sim 20\,000$ км/с) може бути відкинута у вихідне положення лише тоді, коли вона зустрине на своєму шляху іншу частинку із значно більшим позитивним зарядом. Крім того, проходження великої кількості α -частинок крізь металеву пластинку є доказом того, що атом майже «порожній» і має дискретну будову.

На основі своїх дослідів Е. Резерфорд у 1911 р. запропонував ядерну модель атома. Відповідно до ядерної моделі, в центрі атома міститься позитивно заряджене ядро, маса якого майже дорівнює масі атома. Навколо ядра рухаються електрони, число яких дорівнює позитивному заряду ядра. Між ядром і електронами взаємодіють електростатичні (кулонівські) сили, зрівноважені відцентровою силою, що виникає внаслідок руху електронів. Якщо сила кулонівського притягання електрона до ядра дорівнює e^2/r^2 , а відцентрова сила mv^2/r , то

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \quad (4)$$

де m — маса електрона; v — швидкість руху електрона; e — заряд електрона; r — радіус орбіталі, по якій рухається електрон.

Досліди з α -частинками дали змогу Е. Резерфорду оцінити величину заряду ядер різних атомів. Відхилення α -частинок, які проходять крізь металеву пластинку, має бути тим більшим, чим більший заряд ядра.

Результати обчислень показали, що *заряд ядра атома чисельно дорівнює порядковому номеру хімічного елемента в періодичній системі*. Атоми елементів нейтральні, а тому кількість електронів у кожному з них також дорівнює відповідному порядковому номеру хімічного елемента.

Велике значення для визначення заряду ядра атома мали дослідження учня Е. Резерфорда англійського фізика Г. Мозлі.

§ 14. РЕНТГЕНІВСЬКЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ. ЗАКОН МОЗЛІ

У 1895 р. німецький фізик В. К. Рентген дослідив невидиме і дуже проникне проміння, яке виникає після потрапляння катодного випромінювання на скло трубки і здатне діяти на фотопластинку та йонізувати повітря. Слід зазначити, що випромінювання, яке потім назвали *X*-випромінюванням, уперше спостерігав український учений І. Пулюй. Він поділився своїми спостереженнями з В. К. Рентгеном, який, як і Пулюй, не розуміючи його природу, назвав це випромінювання *X*-випромінюванням. Однак свої спостереження першим опублікував В. К. Рентген.

Вивчення природи *X*-випромінювання (рентгенівського) показало, що воно не відхиляється в магнітному та електричному полях і є електромагнітним випромінюванням з малою довжиною хвиль (0,006—2,0 нм).

Для утворення рентгенівського випромінювання користуються спеціальними приладами — рентгенівськими трубками. В рентгенівській трубці проти катода К, який є джерелом електронів, встановлюють анод А (антикатод), виготовлений із платини або вольфраму, на який нанесено шар сполуки хімічного елемента, що досліджується (рис. 5). Для приведення рентгенівської трубки в дію треба під'єднати її в коло високої напруги. Під час зіткнення електронів, що рухаються зі швидкістю 10^4 — 10^5 км/с, з анодом відбувається їх швидке гальмування і при цьому частина кінетичної енергії перетворюється на енергію електромагнітного випромінювання.

Рентгенівський спектр складається з випромінювання гальмування, або безперервного спектра, який не залежить від матеріалу анода, і лінійчастого спектра, що складається з невеликого числа серій ліній і залежить від матеріалу анода (сполуки елемента, що досліджується). Лінійчасті спектри називають *характеристичними рентгенівськими спектрами*. Серії рентгенівського спектра позначають за допомогою латинських літер К, L, M, N, O, P. Лінії, що входять до відповідної серії спектра, позначають у порядку зниження їх інтенсивності за допомогою грецьких літер α , β , γ .

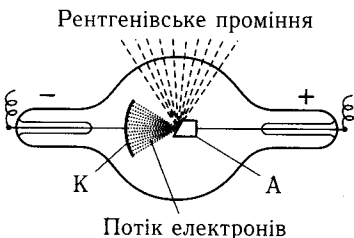
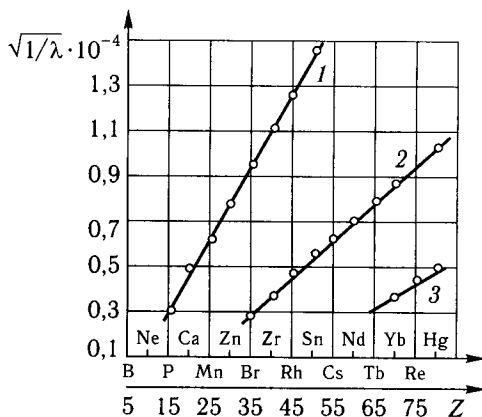


Рис. 5. Схема рентгенівської трубки

Вивчаючи характеристичні рентгенівські спектри різних хімічних елементів, Г. Мозлі встановив, що довжини хвиль для однотипних ліній відповідних серій, на-

Рис. 6. Залежність хвильового числа характеристичного випромінювання X-променевого спектра від порядкових номерів хімічних елементів: 1 — лінія α серії $K(K_{\alpha})$; 2 — серії $L(L_{\alpha})$; 3 — серії $M(M_{\alpha})$



приклад $K_{\alpha 1}$, змінюються закономірно залежно від положення хімічного елемента у періодичній системі: лінії кожної серії спектра при збільшенні порядкового номера елемента зміщуються у бік менших довжин хвиль.

На основі своїх експериментальних даних **Г. Мозлі** в 1913 р. сформулював **закон**, за яким **корінь квадратний з хвильового числа ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) певних ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектра прямо пропорційний порядковому номеру хімічного елемента:**

$$\sqrt{1/\lambda} = a(Z - b),$$

де a і b — сталі величини, які залежать від лінії спектра і серії; λ — довжина хвилі власного випромінювання хімічного елемента з порядковим номером Z .

Цей закон давав змогу визначати точні значення порядкових номерів для хімічних елементів за діаграмою $\sqrt{1/\lambda} - Z$. Якщо місце елемента в періодичній системі елементів не визначено або потребує уточнення у природному ряду, то слід знайти хвильове число лінії, наприклад $K_{\alpha 1}$, і зіставити її з графіком, добутим для добре вивчених елементів (рис. 6). Спроектуювши точку, яку перетинає паралель з відрізка $\sqrt{1/\lambda}$ певного елемента до прямої $K_{\alpha 1}$ на вісь ординат, отримують порядковий номер хімічного елемента.

Крім того, було виявлено, що характеристичні лінії у разі переходу від елемента до елемента зміщуються завжди на ту саму величину. Наприклад, для лінії K_{α} $\sqrt{\bar{\nu}_{Cr}} - \sqrt{\bar{\nu}_V} = \sqrt{\bar{\nu}_{Ni}} - \sqrt{\bar{\nu}_{Co}} = \sqrt{\bar{\nu}_{Cd}} - \sqrt{\bar{\nu}_{Ag}}$ і т. д. Тому при послідовному переході від елемента до елемента за величиною зміщення ліній можна встановити, чи може бути між двома будь-якими відомими хімічними елементами періодичної системи ще невідомий третій.

Отже, закон Мозлі давав змогу визначати точні значення порядкових номерів хімічних елементів та передбачати положення ще невідкритих елементів у періодичній системі. Він став науковим підтвердженням основ періодичного закону і вказав, що властивості хімічних елементів залежать від заряду ядра атома.

§ 15. АТОМНІ СПЕКТРИ

Ядерна модель атома Резерфорда, яка підтверджувалася великою кількістю експериментальних даних, була значним кроком уперед у процесі пізнання будови атома. Проте вона не могла пояснити деякі встановлені факти.

Відомо, якщо сонячний промінь пропустити крізь скляну або кварцову призму, то він розкладається, і на екрані, поставленому за призмою, з'являється кольорова смуга, яка містить усі кольори веселки у безперервній послідовності. Це пояснюється тим, що білий промінь складається з електромагнітних хвиль різної довжини, які під час проходження крізь призму неоднаково нею заломлюються і потрапляють на різні місця екрана. Такий спектр називають *суцільним*. Його дають нагріті до високої температури тверді тіла і рідини. Світло, яке випромінюється розжареним газом або паром, складається з електромагнітних хвиль певної довжини. Тому замість суцільної кольорової смуги на екрані з'являються окремі кольорові лінії, розділені темними проміжками. Так, у видимій частині спектра водню містяться п'ять ліній — червона, зелена, синя і дві фіолетові. Пара калію дає спектр, який складається з трьох ліній — двох червоних та однієї фіолетової. Такі спектри називають *лінійчастими (атомними) спектрами*. Експериментально встановлено, що кожному хімічному елементу відповідає свій атомний спектр, який відрізняється від спектрів інших елементів.

Модель атома Резерфорда не могла пояснити походження лінійчастих спектрів. Крім того, вона їм суперечила. Справді, за законом класичної електродинаміки, електрон, який обертається навколо ядра, має безперервно випромінювати електромагнітну енергію у вигляді світлових хвиль, завдяки чому швидкість його руху має весь час зменшуватися, а електрон дедалі більше наближатися до ядра. Вичерпавши свою енергію, електрон має «впасти» на ядро, що призведе до припинення існування атома. Це суперечить реальним властивостям атомів, які є стійкими утвореннями і можуть існувати без руйнування нескінченно довго. Крім того, у разі безперервного випромінювання енергії електроном спектр атома має бути безперервним, суцільним, а він — лінійчастий.

Отже, модель атома Резерфорда не змогла пояснити ні існування стійких атомів, ні наявності лінійчастих спектрів.

§ 16. КВАНТОВА ТЕОРІЯ СВІТЛА

У 1900 р. німецький фізик М. Планк, вивчаючи природу випромінювання нагрітих твердих тіл, висловив припущення, що енергія випромінюється і поглинається не безперервно, а дискретно, певними порціями — квантами, пропорційними частоті коливань. Тобто перехід від одного енергетичного стану до найближчого іншого супроводжується випромінюванням або поглинанням енергії у вигляді певних порцій — квантів енергії.

Величину кванта енергії обчислюють із співвідношення, яке називають *рівнянням Планка*:

$$E = h\nu,$$

де E — кількість енергії з частотою коливань ν ; h — константа пропорційності, або універсальна стала Планка, що дорівнює $6,628 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с.

Із цього рівняння випливає, що енергія кванта тим більша, чим більша частота коливань або чим менша довжина хвилі.

Постулат Планка був обґрунтований А. Ейнштейном у 1905 р. Аналізуючи явище фотоелектричного ефекту, тобто здатності металів випромінювати електрони під дією світла, він дійшов висновку, що електромагнітна (промениста) енергія існує лише у формі квантів і випромінювання є потоком неподільних матеріальних «частинок» (фотонів), енергію яких визначають за рівнянням Планка.

З погляду класичної механіки обертання електрона з масою m навколо ядра атома визначається моментом кількості руху, тобто добутком mvr , де r — радіус кола; v — швидкість руху електрона. Припускають, що величини r і v можуть змінюватись як завгодно і безперервно.

У квантовій механіці енергія електрона, що рухається, може змінюватись лише квантами. Це означає, що величини r і v , від яких залежать величина енергії і момент кількості руху mvr , також мають змінюватись стрибкоподібно. В квантовій механіці момент кількості руху виражається співвідношенням $h/2\pi$ і може дорівнювати $h/2\pi n$, де $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, тобто будь-якому цілому числу.

§ 17. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ БУДОВИ АТОМА БОРА

Ураховуючи квантову теорію світла, лінійчастий характер атомних спектрів та ядерну модель Резерфорда, датський фізик Н. Бор у 1913 р. сформулював основні положення своєї теорії будови атома Гідрогену у вигляді постулатів.

Перший постулат Бора. Електрон обертається навколо ядра, не випромінюючи енергії, лише по певних колових орбітах, які називаються *стаціонарними, або квантовими*. На основі квантової теорії Н. Бор прийняв, що момент кількості руху mvr електрона може змінюватись стрибкоподібно відповідно до рівняння

$$mvr = (h/2\pi)n. \quad (5)$$

З рівняння (5) можна визначити швидкість електрона:

$$v = (h/2\pi)n(1/mr).$$

Підставляючи значення v у рівняння (4), знаходимо радіуси стійких квантових орбіт, по яких можливий (без випромінювання енергії) рух електрона:

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m e^2}. \quad (6)$$

Підставляючи у рівняння (6) усі відомі значення величин h , m , e і π , дістанемо:

$$r_n = 0,529 \cdot 10^{-10} n^2 \text{ м} = 0,0529 n^2 \text{ нм}, \quad (7)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$

З рівняння (7) випливає, що радіуси орбіт відносяться як квадрати невеликих цілих чисел:

$$r_1 : r_2 : r_3 : r_4 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : \dots : n^2.$$

З рівнянь (4) і (5) можна знайти вираз для визначення швидкості електрона на будь-якому квантовому рівні:

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{h} \frac{1}{n}. \quad (8)$$

Підставивши всі відомі величини, дістанемо:

$$v_n = 2,187 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{n} \text{ см/с} = 2,187 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{n} \text{ м/с}.$$

Отже, швидкість руху електронів обернено пропорційна числам натурального ряду:

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}.$$

Другий постулат Бора. Електрон може переходити з однієї стаціонарної орбіти на іншу; при цьому поглинається або випромінюється квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергії атома в кінцевому і вихідному станах.

Енергія електрона, що обертається навколо ядра, залежить від радіуса орбіти. Найменшу енергію електрон має тоді, коли він перебуває на найближчій до ядра орбіті. Стан, що відповідає найменшому запасу енергії атома, називають *основним*. Щоб перевести електрон на більш віддалену від ядра орбіту, слід подолати притягання електрона до позитивно зарядженого ядра, що потребує витрати енергії. Цей процес супроводиться поглинанням кванта світла. Енергія атома за такого переходу електрона збільшується, і він переходить у *збуджений стан*. Перехід електрона у вихідний стан зумовлює зменшення енергії атома. При цьому енергія виділяється у вигляді кванта електромагнітного випромінювання. Якщо позначити енергію електрона на більш віддаленій від ядра орбіті через E_2 , а енергію електрона в основному стані через E_1 , то енергія кванта E , яка випромінюється електроном під час переходу, становитиме:

$$E = E_2 - E_1. \quad (9)$$

Врахувавши рівняння Планка, дістанемо:

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (10)$$

звідси

$$v = E_2 - E_1 / h. \quad (11)$$

Останнє рівняння дає змогу обчислювати можливі частоти випромінювання, яке поглинає або випромінює атом. Чим далі знаходиться орбіта від тієї, на яку електрон має перейти, тим більша частота утворюваного при цьому випромінювання. Якщо електрон переходить з однієї орбіти на іншу, розміщені близько одна від одної, то частота випромінювання при цьому незначна.

У формулах (9)—(11) величини E_1 і E_2 виражають повну енергію, тобто суму кінетичної й потенціальної енергій електрона на двох різних орбітах. Кінетична енергія дорівнює $1/2mv^2$, а потенціальна $-e^2/r$. Знак «мінус» означає, що потенціальна енергія електрона під час переходу з більш віддаленої орбіти на ближчу до ядра зменшується. Повну енергію електрона визначають за рівнянням

$$E = 1/2mv^2 - e^2/r. \quad (12)$$

Якщо у формулу для потенціальної енергії замість r підставити його значення з рівняння (4), то $-e^2/r = -mv^2$ і тоді рівняння (12) матиме вигляд:

$$E = 1/2mv^2 - mv^2 = -1/2mv^2. \quad (13)$$

Підставивши у рівняння (13) замість v його значення з рівняння (8), дістанемо:

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \frac{1}{n_1^2}; \quad E_2 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \frac{1}{n_2^2},$$

а якщо значення E_1 і E_2 підставити у формулу (10), то

$$v = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Користуючись останньою формулою, можна обчислювати частоти випромінювань, які супроводять переходи електронів з одного рівня на інший, тобто можна обчислювати спектри атома.

На основі своєї теорії Н. Бор розрахував спектр атома Гідрогену. Обчислені місця розміщення спектральних ліній у видимій частині спектра збігаються з експериментально виявленими.

Сукупність усіх можливих переходів електронів в атомі відповідає атомному спектру. Під час переходу електрона з будь-якої більш віддаленої орбіти на одну й ту саму ближчу до ядра, виникає спектральна серія. Кожному переходу електрона на певну орбіту відповідає певна спектральна лінія.

Отже, теорія будови атома Бора не лише пояснює фізичну природу атомних спектрів як наслідок переходу атомних електронів з однієї орбіти на іншу, а й дає змогу розраховувати спектри.

Н. Бор вважав, що електрони рухаються по колових орбітах. Вивчаючи тонку структуру спектральних ліній, А. Зоммерфельд у 1916 р. обґрунтував можливість руху електронів по еліптичних орбітах, що по-різному розміщені у просторі.

Теорія будови атома Бора була досить наочною і зручною. Проте успіхи її обмежувалися лише атомом Гідрогену — одноелектронною системою, в якій діють лише кулонівські сили притягання електрона до позитивно зарядженого ядра. Спектр атома Гелію та спектри складніших атомів розраховувати на основі уявлень Бора неможливо. Це пояснюється тим, що в складі інших (багатоелектронних) систем крім сил притягання діють електростатичні сили відштовхування між електронами, що теорією Бора не враховувалося. Крім того, були незрозумілі деякі питання, пов'язані з самими постулатами. Наприклад, перехід електрона з однієї орбіти на іншу, відокремлену деякою відстанню від вихідної, відбувається впродовж певного часу. При цьому електрон має перебувати десь між вихідною і кінцевою орбітами. Однак такий проміжний стан теорією «забороняється», оскільки електрон, згідно з постулатом, має перебувати лише на певних стаціонарних квантових орбітах.

Створюючи модель атома, Н. Бор розглядав електрон як класичну матеріальну частинку. Проте на основі теорії Планка — Ейнштейна про світлові кванти (фотони) було доведено, що не можна автоматично поширювати закони природи, справедливі для великих тіл (об'єктів макросвіту), на мізерно малі тіла (об'єкти мікросвіту) — атоми, електрони, фотони. Оскільки маси і розміри мікрочастинок дуже малі порівняно з масами й розмірами макроскопічних тіл, властивості та закономірності руху окремих мікрочастинок якісно відрізняються від властивостей і закономірностей руху макроскопічних тіл, що підлягають законам класичної фізики. Тому і постала потреба у розробленні нової фізичної теорії для описування властивостей і поведінки об'єктів мікросвіту.

Отже, в процесі експериментальних досліджень потрібно було вдосконалити теорію будови атома Бора — Зоммерфельда, розвинути на основі уявлень квантової (хвильової) механіки про квантування енергії, хвильовий характер руху мікрочастинок і ймовірний метод описування мікрооб'єктів.

§ 18. ХВИЛЬОВА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОНА. ЕЛЕКТРОННІ ХМАРИ

У 20-х роках ХХ ст. завдяки роботам Л. де Бройля, Е. Шредінгера, В. Гейзенберга та інших учених були розроблені основи хвильової теорії про подвійну корпускулярно-хвильову природу світлового випромінювання. Як уже зазначалося, А. Ейнштейн довів, що випромінювання є потоком неподільних матеріальних «частинок» (фотонів), енергію яких визначають за рівнянням Планка.

З рівнянь Планка ($E = h\nu$) і Ейнштейна ($E = mc^2$) випливає, що $h\nu = mc^2$. Враховуючи, що $\nu = c/\lambda$ і швидкість руху фотона v дорівнює

швидкості світла c , дістанемо основне рівняння хвильової механіки — рівняння де Бройля:

$$\lambda = h/mv. \quad (14)$$

З цього рівняння випливає, що частинці з масою m , яка рухається із швидкістю v , відповідає хвиля з довжиною λ . Рівняння (14) можна використати для характеристики руху не лише фотона, а й інших матеріальних мікрочастинок — електрона, нейтрона, протона тощо.

Отже, електрон одночасно є і частинкою, і хвилею. У 1925 р. В. Гейзенберг запропонував принцип невизначеності, згідно з яким не можна одночасно встановити точне місце перебування електрона у просторі та його швидкість, або імпульс.

Нове уявлення про електрон примусило відмовитися від прийнятої раніше моделі атома, в якій електрон рухається по певних колових або еліптичних орбітах. Електрон може перебувати у будь-якій частині простору, який оточує ядро атома, але ймовірність його перебування у тій чи іншій його частині неоднакова.

Рух електрона має хвильовий характер, тому квантова механіка описує цей рух в атомі за допомогою хвильової функції ψ , яка набуває різних значень у різних точках атомного простору. Відомо, щоб знайти точку в просторі, потрібно визначити її координати x, y, z , що математично записується залежністю

$$\psi = f(x, y, z).$$

Оскільки рух електрона хвилеподібний, визначення хвильової функції зводиться до знаходження амплітуди електронної хвилі.

Рух електронної хвилі кількісно характеризується амплітудою ψ , яку можна обчислити за допомогою диференціального рівняння Шредінгера, що зв'язує хвильову функцію ψ з потенціальною і повною енергією електрона. Для одноелектронного атома Гідрогену рівняння Шредінгера має такий вигляд:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0,$$

де m — маса електрона; h — стала Планка; E — повна енергія електрона; U — потенціальна енергія електрона.

Для атомів із кількома електронами користуються наближеним розв'язком рівняння Шредінгера. Слід зазначити, що допустимі рішення рівняння (15) можливі лише для певних дискретних значень енергії електрона. Кожній із функцій $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$, які є рішенням хвильового рівняння, відповідає певне значення енергії $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$.

Рівняння (15) дає змогу обчислити ψ -амплітуду електронної хвилі (хвильову функцію). Квадрат амплітудні ψ^2 виражає ймовірність перебування електрона у певній точці атомного простору, а величина $\psi^2 dv$ — ймовірність перебування електрона в елементі об'єму dv .

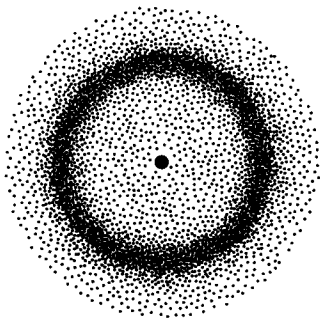


Рис. 7. Електронна хмара з нерівномірною густиною

Як модель стану електрона в атомі у квантовій механіці прийнято уявлення про електронну хмару, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона. Електрон ніби «розмазаний» навколо ядра по сфері, віддаленій від ядра на певну відстань. Одну з можливих форм електронної хмари атома зображено на рис. 7. Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності перебування електрона, тобто визначається величиною ψ^2 . Очевидно, що міцніший зв'язок електрона з ядром, тим електронна хмара менша за розміром і компактніша за розподілом заряду.

Простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона, називають *орбітальною*. Таке тлумачення орбіталі дещо спрощене. Орбіталь — математичне поняття, зміст якого впливає з хвильового рівняння. Тому можна вважати, що хвильову функцію, яка є розв'язком рівняння Шредінгера, називають орбітальною.

Отже, замість борівських орбіт ядро атома оточене електронними хмарами. Основні характеристики, які визначають рух електрона навколо ядра, — це його енергія та просторові особливості відповідної йому орбіталі.

§ 19. КВАНТОВІ ЧИСЛА

Згідно з квантово-механічною теорією, стан електрона в атомі характеризується значеннями чотирьох квантових чисел: n — головного, l — орбітального, m_l — магнітного, m_s — спінового. Перші три квантові числа є результатами рішення рівняння Шредінгера, а спінове — характеристикою власного магнітного моменту електрона.

Головне квантове число n . Основною характеристикою електрона, який обертається навколо ядра, є його енергія. У реальному атомі енергія електрона квантована, тобто вона набуває не будь-яких, а певних дискретних значень, що відповідають теорії квантів. Перехід електрона з одного квантового стану в інший пов'язаний із стрибкоподібною зміною його енергії.

Головне квантове число визначає радіус квантового рівня (середню відстань від ядра до ділянки підвищеної електронної густини) або загальну енергію електрона на певному рівні. Головне квантове число може мати додатні цілочислові значення 1, 2, 3 і до ∞ . Найменшу енергію електрон має, якщо $n = 1$. Квантовий стан атома з найменшою енергією E називають *основним*. Із збільшенням значення n загальна енергія електрона збільшується. Квантовий стан атома з більшими значеннями енергії, ніж основний, називають *збудженим*. Електрон в основному стані зв'язаний з ядром найміцніше; у збудженому стані зв'язок з ядром послаблюється. Тому стан електрона,

який характеризується певним значенням головного квантового числа, називають *енергетичним рівнем електрона в атомі*. Для енергетичних рівнів електрона в атомі, що відповідають різним значенням n , прийняті позначення великими латинськими літерами:

Головне квантове число	1	2	3	4	5	6	7
Енергетичні рівні	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>

Наприклад, якщо $n = 2$, то це означає, що електрон перебуває на другому від ядра енергетичному рівні, або на *L*-рівні. Максимальна кількість енергетичних рівнів, яку може мати атом в основному стані, відповідає номеру періоду, в якому розміщений певний хімічний елемент. Щоб перевести електрон із нижчого енергетичного рівня на вищий, потрібна енергія. Так, щоб перевести електрон атома Гідрогену з першого рівня на $n = \infty$, слід затратити $2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж. Цією величиною і визначається енергія зв'язку $E_{зв}$ електрона, який перебуває на першому енергетичному рівні з ядром. На інших рівнях енергія зв'язку електрона менша; вона перебуває в оберненій залежності від квадрата головного квантового числа:

$$E_{зв} = \frac{-2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2}, \text{ Дж.}$$

З цієї формули випливає, що в атомі Гідрогену енергія зв'язку електрона на другому енергетичному рівні в 4 рази менша, ніж на першому, на третьому — в 9 разів менша і т. д. Для обчислення енергії зв'язку електронів у складних атомах користуються більш складними формулами.

Головне квантове число визначає також розміри електронної хмари. Квантові переходи електрона в атомі відповідають стрибкоподібній зміні середнього розміру електронної хмари: зменшення енергії зв'язку електрона з ядром відповідає збільшенню об'єму хмари і навпаки. Відповідно до квантово-механічних обчислень радіуси квантових рівнів із найбільшою ймовірністю перебування електрона в атомі Гідрогену дорівнюють 0,053 нм ($n = 1$), 0,212 нм ($n = 2$), 0,477 нм ($n = 3$) і т. д. Значення цих радіусів відносяться як квадрати простих цілих чисел (головного квантового числа), тобто 1^2 : 2^2 : 3^2 і т. д. Отже, максимальні електронні густини в атомі Гідрогену зосереджені на таких відстанях від ядра, які відповідають радіусам орбіталей у теорії Бора. Однак узгоджені висновки двох теорій (теорії Бора і квантово-механічної) добуто лише для атома Гідрогену, але і вони мають різне трактування.

Орбітальне квантове число l . Лінійчасті спектри, що відповідають переходу електрона з одного енергетичного рівня на інший, при розгляданні в спектроскоп з високою роздільною здатністю переважно складаються з кількох близько розміщених окремих ліній. Така тонка структура спектрів (мультиплетність) свідчить про різні квантові стани електронів на певному енергетичному рівні, що зумовлено різною формою електронних орбіталей. Отже, основні енергетичні рівні складаються з певного числа енергетичних підрівнів, які виявляються в тонкій структурі спектрів.

Для характеристики енергії електрона на підрівні, або форми електронних орбіталей, введено орбітальне квантове число l , яке ще називають *азимутальним квантовим числом*. Воно відповідає значенню орбітального моменту кількості руху електрона і його обчислюють за формулою

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (15)$$

Орбітальне квантове число може мати значення від 0 до $n - 1$. Кожному значенню l відповідає певний підрівень. Енергетичні підрівні позначають цифрами і маленькими латинськими літерами:

Орбітальне квантове число	0	1	2	3
Енергетичні підрівні	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Літерні позначення підрівнів відповідають першим літерам англійських назв відповідних спектральних ліній, що виникають унаслідок електронних переходів відповідно до значень орбітального квантового числа: *sharp* (гостра), *principal* (головна), *diffuse* (розпливчаста), *fundamental* (основна).

Кількість підрівнів для кожного енергетичного рівня дорівнює номеру цього рівня, тобто величині головного квантового числа. Так, на першому енергетичному рівні, що характеризується головним квантовим числом $n = 1$, може бути лише один підрівень з орбітальним квантовим числом $l = 0$. На другому енергетичному рівні ($n = 2$) можуть бути два підрівні, яким відповідають орбітальні квантові числа $l = 0; 1$. Третій енергетичний рівень ($n = 3$) має три підрівні з відповідними їм орбітальними квантовими числами 0; 1; 2. На четвертому енергетичному рівні ($n = 4$) можуть бути чотири підрівні, кожний із яких має своє значення орбітального квантового числа: 0; 1; 2; 3.

Відповідно до позначення літерами енергетичних підрівнів електрони, які перебувають на них, називають *s*-, *p*-, *d*- і *f*-електронами. На першому енергетичному рівні можуть перебувати лише *s*-електрони; на другому — *s*- і *p*-електрони; на третьому — *s*-, *p*- і *d*-електрони; на четвертому — *s*-, *p*-, *d*- і *f*-електрони. За певного значення головного квантового числа n найменшу енергію мають *s*-електрони, потім *p*-, *d*- і *f*-електрони.

Відповідно до квантово-механічних розрахунків *s*-орбіталі мають форму кулі (сферичну симетрію), *p*-орбіталі — форму гантелі, *d*- і *f*-орбіталі — складніші форми. Під «формою орбіталі» слід розуміти таку просторову геометричну модель, у межах якої перебування електрона найімовірніше. Форми граничних поверхонь *s*-, *p*- і *d*-орбіталей зображено на рис. 8.

Стан електрона в атомі, що відповідає певним значенням n і l , записують так: спочатку цифрою позначають головне квантове число, а потім літерою — орбітальне квантове число. Наприклад, позначення $3s$ належить до електрона, який характеризується головним квантовим числом $n = 3$ та орбітальним квантовим числом $l = 0$ (орбіталь має форму кулі); позначення $4p$ означає, що електрон характеризується головним квантовим чис-

Рис. 8. Форми s -, p - і d -орбіталей та знаки хвильової функції

лом $n = 4$ і орбітальним квантовим числом $l = 1$ (орбіталь має форму гантелі).

Магнітне квантове число m_l .

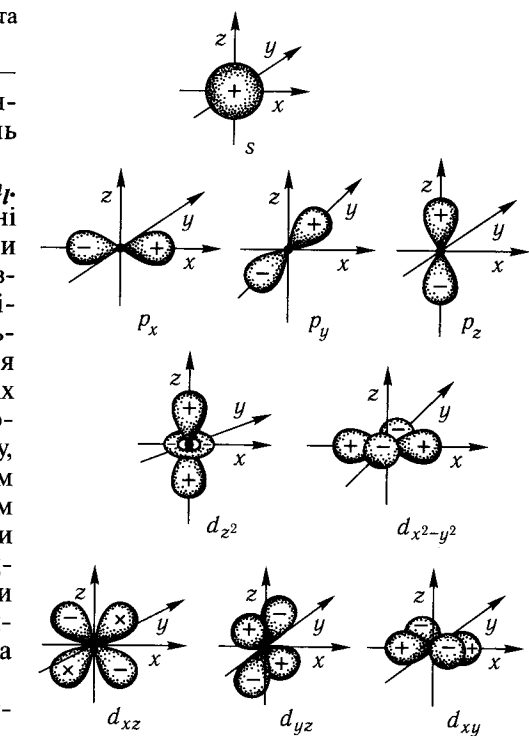
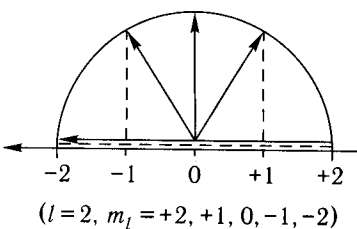
У магнітному полі спектральні лінії атомів стають ширшими або розщеплюються, тобто з'являються нові близько розміщені лінії (збільшується мультиплетність). Це пояснюється тим, що електрон в атомі на всіх підрівнях, крім s -підрівня, поводить себе подібно до магніту, і тому характеризується крім орбітального ще й магнітним моментом. Енергетичні зміни електронів, які при цьому відбуваються, можна пояснити різним розміщенням електронних орбіталей у просторі одна відносно одної.

Просторове розміщення електронних орбіталей відносно напрямленості магнітного поля характеризується третім квантовим числом m_l , яке називають магнітним.

Магнітне поле орієнтує площину орбіталі в просторі під певними кутами, при яких проекцію орбітального моменту M_x на напрямленість поля, наприклад на вісь x , визначають за формулою

$$M_x = \frac{h}{2\pi} m_l.$$

Магнітне квантове число може мати цілочислові значення (додатні або від'ємні) від $+l$ до $-l$ (рис. 9).



Отже, число значень магнітного квантового числа залежить від орбітального квантового числа і показує, скільки може бути орбіталей із певним значенням l .

Так, для s -електронів можливе лише одне значення m_l ($m_l = 0$); для p -електронів

Рис. 9. Орієнтація вектора орбітального моменту на напрям магнітного поля, якщо $l = 2$

($l = 1$) можливі три значення m_l ($-1; 0; +1$); для d -електронів ($l = 2$) магнітне квантове число може мати п'ять значень ($-2; -1; 0; +1; +2$); для f -електронів ($l = 3$) — сім значень ($-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3$). Певному значенню l відповідає $(2l + 1)$ можливих значень магнітного квантового числа. Орбіталі з однаковою енергією називають *виродженими*. Тому p -стан вироджено три рази (три орбіталі p -стану), d -стан — п'ять, а f -стан — сім разів.

На відміну від кулястої s -орбіталі, p -, d - і f -орбіталі у просторі мають певний напрям (див. рис. 8). За характером орієнтації у просторі p -орбіталі позначають p_x, p_y, p_z , які витягнуті відповідно вздовж осей xx', yy', zz' . Напрямок d -орбіталей не лише збігається з осями координат, а й лежить між ними: d -орбіталі, зорієнтовані вздовж осей координат, позначають $d_{x^2-y^2}$ (витягнуті вздовж осей xx' і yy') і dz_2 (витягнуті вздовж осі zz'); d -орбіталі, зорієнтовані між осями координат, позначають, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} (розміщуються по бісектрисах між осями); f -орбіталі мають складнішу форму (характерні для лантаноїдів та актиноїдів).

Слід зазначити, що кожен орбіталь іноді зображують як енергетичну комірку («квантову комірку») у вигляді квадрата □. Для s -електронів може бути лише одна орбіталь, або одна енергетична комірка □; для p -електронів — три □□□; для d -електронів — п'ять □□□□□; для f -електронів — сім □□□□□□□. Число енергетичних комірок визначається значенням магнітного квантового числа.

Спінове квантове число m_s . На основі вивчення тонкої структури атомних спектрів встановлено, що стан електронів в атомі, крім обертання навколо ядра, яке визначається квантовими числами n, l і m_l , залежить також від їх власного руху — спіну. Спрощено спін (від англ. *spin* — крутіння, обертання) можна уявити як рух електрона навколо своєї осі. Цей рух електрона характеризується спіновим квантовим числом m_s , яке може мати лише два значення $+1/2$ або $-1/2$. Спін зображують протилежно напрямленими стрілками: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$. Спіни електронів, напрямлені в один бік, називають *паралельними*, а в протилежні — *антипаралельними*.

§ 20. ПРИНЦИП ПАУЛІ

Значення чотирьох квантових чисел характеризують сукупність складних рухів електронів в атомі, але не дають повного уявлення про розподіл електронів у ньому.

На основі аналізу атомних спектрів і врахування положення хімічних елементів у періодичній системі в 1925 р. фізик В. Паулі сформулював принцип, який дає змогу визначити такі комбінації квантових чисел, що відповідають реальному розподілу електронів в атомі.

Принцип Паулі формулюється так: *в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел*. Наприклад, два електрони, які мають однакові значення трьох квантових чисел m_l, l і n , від-

різняються значенням четвертого квантового числа s . Суть принципу Паулі полягає в тому, що одну орбіталь, яка характеризується певними значеннями n , l і m_l , можуть займати не більш як два електрони з антипаралельними спінами.

На основі принципу Паулі можна визначити максимальне можливе число електронів на кожному енергетичному рівні та підрівні.

Енергетичні рівні складаються з енергетичних підрівнів, число яких визначається значенням орбітального квантового числа для певного рівня. На кожному підрівні електрони перебувають у різному енергетичному стані, причому число таких станів визначається магнітним квантовим числом. Виходячи з цього і керуючись принципом Паулі, можна визначи-

Таблиця 5. Максимальне число електронів на енергетичних підрівнях і рівнях

Квантові числа				Число орбіталей		Максимальне число електронів	
n	l	m_l	s	на підрівні	на рівні	на підрівні	на рівні
1	0	0	+ 1/2 -1/2	1	1	2	2
2	0	0	+ 1/2 -1/2	1	4	2	8
		+1	+ 1/2 -1/2	1		2	
	0	+ 1/2 -1/2	1	2			
	-1	+ 1/2 -1/2	1	2			
3	0	0	+ 1/2 -1/2	1	9	2	18
		+1	+ 1/2 -1/2	1		2	
		0	+ 1/2 -1/2	1		2	
	1	-1	+ 1/2 -1/2	1		2	
		+2	+ 1/2 -1/2	1		2	
		+1	+ 1/2 -1/2	1		2	
		0	+ 1/2 -1/2	1		2	
		-1	+ 1/2 -1/2	1		2	
4	0	0	+ 1/2 -1/2	1	16	2	32
		+1	+ 1/2 -1/2	1		2	
		0	+ 1/2 -1/2	1		2	
	1	-1	+ 1/2 -1/2	1		2	
		+2	+ 1/2 -1/2	1		2	
		+1	+ 1/2 -1/2	1		2	
		0	+ 1/2 -1/2	1		2	
	2	-1	+ 1/2 -1/2	1		2	
		-2	+ 1/2 -1/2	1		2	
		3	+3	+ 1/2 -1/2		1	
+2			+ 1/2 -1/2	1	2		
+1			+ 1/2 -1/2	1	2		
0			+ 1/2 -1/2	1	2		
-1	+ 1/2 -1/2		1	2			
-2	+ 1/2 -1/2		1	2			
-3	+ 1/2 -1/2		1	2			

ти число можливих енергетичних станів та число електронів на підрівні, після чого обчислити максимально можливе число електронів на певному енергетичному рівні.

Наприклад, на першому енергетичному рівні при значенні головного квантового числа $n = 1$ орбітальне квантове число $l = 0$ і магнітне квантове число $m_l = 0$. Отже, на першому енергетичному рівні на s -підрівні можуть перебувати лише два електрони, які відрізняються значеннями спінового квантового числа:

$$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2;$$

$$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -1/2.$$

На другому енергетичному рівні квантові числа мають такі значення: $n = 2, l = 0; 1$. Якщо $l = 0$, то $m_l = 0$ і $m_s = \pm 1/2$; якщо $l = 1$, магнітне квантове число має значення $+1, 0, -1$. Отже, на другому енергетичному рівні на s -підрівні перебувають два електрони, на p -підрівні — шість, а всього на другому енергетичному рівні може перебувати вісім електронів:

$$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2; n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -1/2;$$

$$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = +1/2; n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -1/2;$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +1/2; n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -1/2;$$

$$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = +1/2; n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = -1/2.$$

Легко обчислити, що на третьому енергетичному рівні можуть перебувати вісімнадцять електронів, а на четвертому — тридцять два. Число можливих енергетичних станів електронів на певному рівні визначається квадратом головного квантового числа n^2 , а максимальне число електронів на ньому дорівнює $2n^2$ (табл. 5).

Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях записують так: великою арабською цифрою позначають номер енергетичного рівня, маленькими латинськими літерами — підрівні, а число електронів на підрівні — маленькою арабською цифрою у верхньому правому індексі. Наприклад, розподіл електронів на третьому енергетичному рівні можна записати як $3s^23p^63d^{10}$.

§ 21. ПОСЛІДОВНІСТЬ ЗАПОВНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ У БАГАТОЕЛЕКТРОННИХ АТОМАХ. ЕЛЕКТРОННІ СТРУКТУРИ (ФОРМУЛИ) АТОМІВ І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

На основі сучасної теорії будови атома встановлені електронні структури атомів усіх хімічних елементів. Найстійкішим є такий стан атома, в якому електрони перебувають у найнижчих енергетичних станах, тобто розміщуються на найближчих до ядра енергетичних рівнях. Енергію електрона визначають квантовими числами n і l .

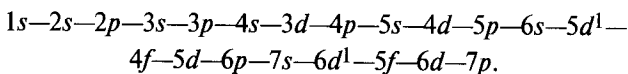
Рис. 10. Рівні енергій орбіталей нейтрального атома

Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей залежно від значення головного та орбітального квантових чисел дослідив В. М. Клечковський. Він установив, що енергія електрона зростає зі збільшенням суми цих двох квантових чисел, тобто величини $(n + l)$. Відповідно до цього він сформулював положення (**перше правило Клечковського**): *у разі збільшення заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей*

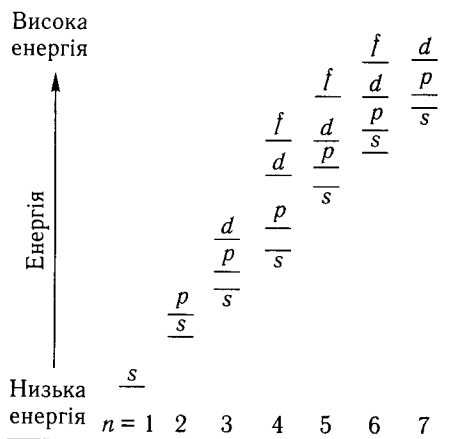
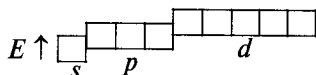
відбувається від орбіталей із меншим значенням суми головного й орбітального квантових чисел $(n + l)$ до орбіталей із більшим значенням цієї суми.

За однакових величин суми $(n + l)$ енергія електрона тим більша, чим більше значення головного квантового числа n . Тому в подібних випадках порядок заповнення електронами енергетичних підрівнів визначається **другим правилом Клечковського**: *при однакових значеннях суми $(n + l)$ заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямі зростання значення головного квантового числа n . Коли енергії близьких підрівнів дуже мало відрізняються між собою, то порядок заповнення підрівнів ускладнюється, і електрони можуть перебувати то на одному, то на іншому підрівні.*

У багатоелектронних атомах заповнення електронами всіх енергетичних рівнів і підрівнів залежно від їх енергії відбувається у такій послідовності:

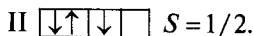
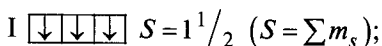


Схематично рівні енергій орбіталей нейтрального атома зображено на рис. 10. Відповідно до наведеної схеми послідовності заповнення енергетичних рівнів електронами змінюватиметься також енергія електронів. На кожному наступному енергетичному рівні енергія електронів більша, ніж на попередньому, а зв'язок з ядром відповідно менший. У межах певного енергетичного рівня енергія електронів збільшується у разі переходу з s -на p -орбіталь та із p -на d -орбіталь, що можна подати такою схемою:

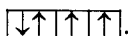


Заповнення електронами еквівалентних орбіталей відбувається згідно з **правилом Гунда**: *сумарне спінове число електронів певного підрівня має бути максимальним.* Наприклад, якщо атом має три електрони на p -підрівні, то

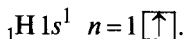
вони розміщуватимуться на p_x -, p_y - і p_z -орбіталах, тобто на кожній орбіталі розміститься по одному електрону. У разі іншого розміщення електронів (двох на одній орбіталі, а третього на іншій) сумарне спінове число буде менше, ніж у першому варіанті:



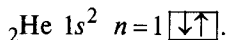
Отже, електрони певного підрівня займають максимально можливу кількість еквівалентних орбіталей. При цьому на орбіталах розміщуються електрони з паралельними спінами, після чого заповнюються орбіталі електронами з антипаралельними спінами. Наприклад, якщо атом елемента на p -підрівні має чотири електрони, то вони розміщуються за такою схемою:



Залежно від положення хімічного елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва будова електронних рівнів і підрівнів в атомах різна. У перших трьох періодах зі збільшенням заряду ядра атомів елементів відбувається заповнення електронами зовнішнього енергетичного рівня. Так, перший період складається з двох елементів. В атома Гідрогену один електрон розміщується на s -підрівні K -рівня ($n=1$):



Атом Гелію ($Z=2$) має два електрони. За принципом Паулі вони характеризуються антипаралельними спінами:

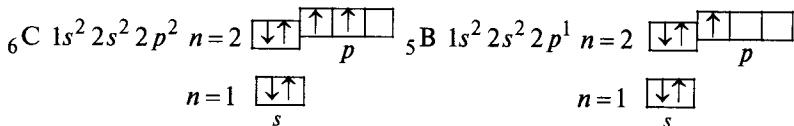


Таке розміщення електронів утворює дуже стійку конфігурацію, яка визначає відносну інертність Гелію в реакціях з іншими хімічними елементами. В атома Гелію завершується забудова найближчого до ядра K -рівня.

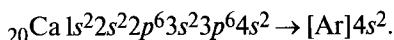
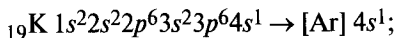
Елементи, в атомах яких заповнюються електронами s -орбіталі, називають *s-елементами*.

Другий і третій періоди містять по вісім елементів. В елементів другого періоду відбувається забудова L -рівня ($n=2$). В атомів перших двох елементів Li і Be заповнюються $2s$ -орбіталі, а у В—Ne — послідовно $3p$ -орбіталі.

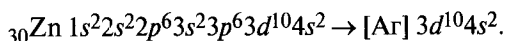
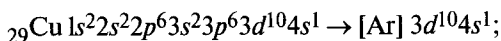
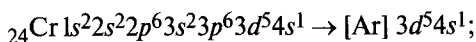
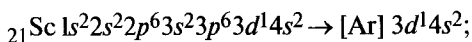
Нижче наведено електронні формули та схеми будови атомів деяких хімічних елементів другого періоду:



кантна $3d$ -орбіталь екранована електронним шаром $3s^23p^6$. Завдяки відштовхуванню від цього шару 19-го електрона атома калію і 20-го електрона атома кальцію енергетично більш вигідний $4s$ -стан, ніж $3d$ -стан. Крім того, для $3d$ -орбіталей ($n = 3, l = 2$) сума $n + l$ дорівнює 5, а для $4s$ -орбіталей ($n = 4, l = 0$) дорівнює 4. Тому $4s$ -орбіталі мають заповнюватися електронами раніше, ніж $3d$ -орбіталі, що й спостерігається:

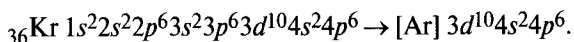


За подальшого зростання ефективного заряду ядра в елементів, що розміщуються після Кальцію, енергетичний $3d$ -стан більш вигідний, ніж $4p$. Тому, починаючи з елемента четвертого періоду третьої групи — Скандію, відбувається забудова $3d$ -орбіталей, яка завершується в атома Купруму. Наводимо приклади електронних формул і схем будови атомів деяких хімічних елементів четвертого періоду.



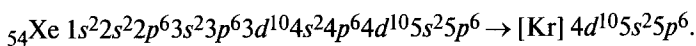
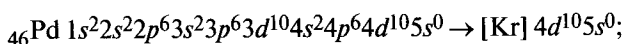
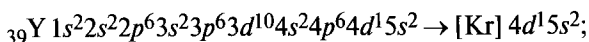
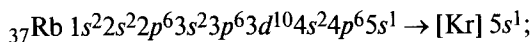
Хімічні елементи, в атомах яких заповнюються електронами d -орбіталі, називають *d-елементами*, або *перехідними*.

Після заповнення $3d$ - і $4s$ -орбіталей в атомів елементів Ga—Kг відбувається забудова $4p$ -орбіталей. Четвертий період завершується благородним газом Криптоном, атом якого має всі спарені електрони:



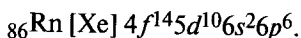
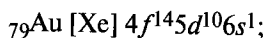
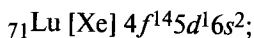
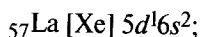
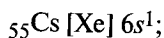
Отже, четвертий період починається s -елементами (два) і завершується p -елементами (шість), а між ними розміщуються десять d -елементів.

У п'ятому періоді заповнення енергетичних рівнів та підрівнів відбувається аналогічно четвертому періоду, зокрема в атомів двох перших елементів Rb і Sr заповнюються $5s$ -орбіталі, в атомів елементів Y—Pd $4d$ - і In—Xe $5p$ -орбіталі. Наводимо приклади електронних формул та схеми будови атомів деяких хімічних елементів п'ятого періоду:



Отже, п'ятий період містить два *s*-елементи, шість *p*-елементів і десять *d*-елементів.

Шостий період, що містить тридцять два хімічних елементи, починається двома *s*-елементами — Cs і Ba, в атомах яких заповнюються *6s*-орбітали. В атомі Лантану починається забудова *5d*-орбіталей (один електрон), а в атомах елементів Ce—Lu стан *4f* більш енергетично вигідний, ніж *5d*. Тому в атомів елементів Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu відбувається забудова *4f*-орбіталей. Крім Лантану на *5d*-орбіталах по одному електрону мають атоми Гадолінію і Лютецію. Потім триває заповнення *5d*-орбіталей в атомів елементів Hf—Au, і цей період завершується елементами Tl—Rn, в атомах яких забудовуються *6p*-орбітали. Наводимо приклади схем будови атомів деяких хімічних елементів шостого періоду:



Елементи, в атомах яких електронами заповнюються *f*-орбітали, називають *f*-елементами.

Таблиця 6. Електронні конфігурації атомів елементів

Період	Порядковий номер	Елемент	Електронна конфігурація	Період	Порядковий номер	Елемент	Електронна конфігурація
1	1	H	$1s^1$	4	15	P	$3s^2 3p^3$
	2	He	$1s^2$		16	S	$3s^2 3p^4$
2	3	Li	$[\text{He}] 2s^1$		17	Cl	$3s^2 3p^5$
	4	Be	$2s^2$		18	Ar	$3s^2 3p^6$
	5	B	$2s^2 2p^1$		19	K	$[\text{Ar}] 4s^1$
	6	C	$2s^2 2p^2$		20	Ca	$4s^2$
	7	N	$2s^2 2p^3$		21	Sc	$3d^1 4s^2$
	8	O	$2s^2 2p^4$		22	Ti	$3d^2 4s^2$
	9	F	$2s^2 2p^5$		23	V	$3d^3 4s^2$
	10	Ne	$2s^2 2p^6$		24	Cr	$3d^5 4s^1$
3	11	Na	$[\text{Ne}] 3s^1$		25	Mn	$3d^5 4s^2$
	12	Mg	$3s^2$		26	Fe	$3d^6 4s^2$
	13	Al	$3s^2 3p^1$		27	Co	$3d^7 4s^2$
	14	Si	$3s^2 3p^2$		28	Ni	$3d^8 4s^2$

Період	Порядковий номер	Елемент	Електронна конфігурація	Період	Порядковий номер	Елемент	Електронна конфігурація
	29	Cu	$3d^{10}4s^1$		60	Nd	$4f^46s^2$
	30	Zn	$3d^{10}4s^2$		61	Pm	$4f^56s^2$
	31	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$		62	Sm	$4f^66s^2$
	32	Ge	$3d^{10}4s^24p^2$		63	Eu	$4f^76s^2$
	33	As	$3d^{10}4s^24p^3$		64	Gd	$4f^75d^16s^2$
	34	Se	$3d^{10}4s^24p^4$		65	Tb	$4f^96s^2$
	35	Br	$3d^{10}4s^24p^5$		66	Dy	$4f^{10}6s^2$
	36	Kr	$3d^{10}4s^24p^6$		67	Ho	$4f^{11}6s^2$
5	37	Rb	$[Kr] 5s^1$		68	Er	$4f^{12}6s^2$
	38	Sr	$5s^2$		69	Tm	$4f^{13}6s^2$
	39	Y	$4d^15s^2$		70	Yb	$4f^{14}6s^2$
	40	Zr	$4d^25s^2$		71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$
	41	Nb	$4d^45s^1$		72	Hf	$4f^{14}5d^26s^2$
	42	Mo	$4d^55s^1$		73	Ta	$4f^{14}5d^36s^2$
	43	Tc	$4d^55s^2$		74	W	$4f^{14}5d^46s^2$
	44	Ru	$4d^75s^1$		75	Re	$4f^{14}5d^56s^2$
	45	Rh	$4d^85s^1$		76	Os	$4f^{14}5d^66s^2$
	46	Pd	$4d^{10}5s^0$		77	Ir	$4f^{14}5d^76s^2$
	47	Ag	$4d^{10}5s^1$		78	Pt	$4f^{14}5d^96s^1$
	48	Cd	$4d^{10}5s^2$		79	Au	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
	49	In	$4d^{10}5s^25p^1$		80	Hg	$4p^45d^{10}6s^2$
	50	Sn	$4d^{10}5s^25p^2$		81	Tl	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
51	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$		82	Pb	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	
52	Te	$4d^{10}5s^25p^4$		83	Bi	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	
53	I	$4d^{10}5s^25p^5$		84	Po	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	
54	Xe	$4d^{10}5s^25p^6$		85	At	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	
6	55	Cs	$[Xe] 6s^1$		86	Rn	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
	56	Ba	$6s^2$	7	87	Fr	$[Rn] 7s^1$
	57	La	$5d^16s^2$		88	Ra	$7s^2$
	58	Ce	$4f^26s^2$		89	Ac	$6d^17s^2$
	59	Pr	$4f^36s^2$		90	Th	$6d^27s^2$

Отже, шостий період складається з двох s -елементів, шести p -елементів, десяти d -елементів і чотирнадцяти f -елементів.

Сьомий період ще не завершений. Заповнення енергетичних рівнів та підрівнів відбувається аналогічно, як і в атомів елементів шостого періоду. В атомів двох перших елементів — Fr і Ra — заповнюються $7s$ -орбіталі.

В атома Актинію один електрон розміщується на $6d$ -орбіталі, а в атомів елементів Th—Lr відбувається забудова $5f$ -орбіталей. По одному електрону на $6d$ -орбіталі містять крім Актинію атоми Торію, Протактинію, Урану, Нептунію, Плутонію, Америцію, Кюрію, Берклію, Лоуренсію. Безпосередньо за Актинієм розміщується Резерфордій і Дубній, Сіборгій, Борій, Гасій, Майтнерій, Дармштадтій, Рентгеній та Коперницій, в яких триває заповнення $6d$ -орбіталей. Електронні конфігурації атомів елементів, у яких $Z = 1 \dots 90$, наведено в табл. 6.

§ 22. АТОМНЕ ЯДРО

Атомне ядро — основа атома, що визначає індивідуальність хімічних елементів. Відповідно до сучасних уявлень атомні ядра складаються з елементарних частинок протонів p і нейтронів n , які об'єднують під загальною назвою *нуклони*.

Природа елементарних частинок p і n визначається кількісними характеристиками — масою, зарядом, спіном, магнітним моментом.

Протон — стабільна елементарна частинка з масою спокою $1,673 \times 10^{-24}$ г, відносною атомною масою 1,00727 а. о. м., з додатним зарядом $1+$, спіном $1/2$ (в одиницях сталої Планка) та магнітним моментом, що дорівнює 2,79 ядерного магнетона.

Нейтрон — стабільна у складі стабільних ядер (вільний нейтрон у вакуумі є нестабільним і в середньому кожні 16 хв розкладається на протон, електрон і нейтрино) електронейтральна елементарна частинка з масою спокою $1,675 \cdot 10^{-24}$ г, відносною атомною масою 1,008665 а. о. м., без електричного заряду, спіном $1/2$ (в одиницях сталої Планка) та магнітним моментом, що дорівнює 1,91 ядерного магнетона.

Протони і нейтрони утримуються в ядрі специфічними ядерними силами, що значно перевищують кулонівське відштовхування одноіменно заряджених протонів. На відміну від електростатичних і гравітаційних ядерні сили — короткодійчі (радіус дії $\sim 10^{-13}$ см). Міцність ядра характеризується повною енергією зв'язку, тобто енергією, необхідною для розділення ядра на його складові частини — нуклони, що в мільйон разів перевищує енергію хімічного зв'язку і становить кілька мегаелектронвольт (MeV).

Властивості ядра зумовлені його складом — числом протонів Z (протонне число) і нейтронів N , які входять до складу ядра та визначають його масове число:

$$A = Z + N.$$

Оскільки число протонів у ядрі дорівнює величині його позитивного заряду — протонному числу, тобто порядковому номеру елемента, число нейтронів дорівнює різниці між масовим числом і порядковим номером елемента.

Масове і протонне (порядковий номер елемента) числа позначають числовими індексами зліва від символу хімічного елемента: верхній індекс означає масове число, нижній — число протонів. Наприклад, позначення ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{209}_{84}\text{Po}$ означають, що в ядрі атома оксигену міститься 8 протонів і 8 нейтронів, в ядрах атомів кальцію і полонію — відповідно 20 і 20; 84 і 125. Ядерний склад оксигену, кальцію і полонію можна записати так: $\text{O}(8p, 8n)$, $\text{Ca}(20p, 20n)$, $\text{Po}(84p, 125n)$.

В ядрі зосереджена основна маса атома (~99,9%). Зіставлення показує, що маса ядра завжди менша за арифметичну суму мас протонів і нейтронів, які входять до його складу. Різницю між цими величинами називають *дефектом маси*. Наприклад, маса ядра нукліда Гелію з ${}^4_2\text{He}$ ($2p, 2n$) дорівнює 4,001506 а. о. м., тоді як сума мас двох протонів і двох нейтронів становить 4,031882 а. о. м., тобто дефект маси дорівнює 0,030376 а. о. м.

Дефект маси характеризує стійкість атомних ядер та енергію зв'язку нуклонів в ядрі. Дефект маси відповідає енергії, що виділяється під час утворення ядер із вільних протонів і нейтронів. Її можна обчислити за співвідношенням Ейнштейна $\Delta E = \Delta mc^2$, відповідно до якого зменшення маси на 0,030376 а. о. м. під час утворення ядра Гелію з двох протонів і двох нейтронів відповідає виділенню великої кількості енергії — 28,2 МеВ (1 МеВ = 10^6 еВ). Тобто середня енергія зв'язку в ядрі на один нуклон становить приблизно 17 МеВ. Енергія зв'язку нуклонів в ядрі у мільйон разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Тому в процесі хімічних перетворень речовин атомні ядра не змінюються.

За сучасною теорією, атомне ядро має пошарову будову. Протони і нейтрони незалежно один від одного заповнюють ядерні шари подібно до електронів на енергетичних рівнях атомів. Така теорія будови ядра пояснює особливу стійкість ядер з певними (заповненими) шарами або магічним числом протонів і нейтронів. Магічні числа визначають за числом протонів, нейтронів, а також протонів і нейтронів (двічі магічні). Для протонів і нейтронів характерними є магічні числа 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, а також для нейтронів 126, 152. До двічі магічних належать ядра ${}^4_2\text{He}$ ($2p, 2n$), ${}^{16}_8\text{O}$ ($8p, 8n$), ${}^{28}_{14}\text{Si}$ ($14p, 14n$), ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 20n$); за числом нейтронів магічними є ${}^{88}_{50}\text{Sr}$ ($50n$), ${}^{90}_{50}\text{Zr}$ ($50n$), ${}^{138}_{82}\text{Ba}$ ($82n$) та ін.

Природа хімічного елемента визначається числом протонів у ядрі. Ядра всіх атомів певного елемента мають однакоє протонне число, тобто характеризуються однаковим значенням Z . Проте ядра атомів можуть мати однакоє число протонів і нейтронів, різне число протонів і однакоє число нейтронів, різне число нейтронів і протонів. Атоми з однаковим числом протонів Z називають *ізотопами*, а з однаковим числом нейтронів N — *ізотонами*. Атоми з різним числом протонів Z і нейтронів N , але з однаковим числом нуклонів A називають *ізобарами*. Наведемо приклади ядер

ізотопів, ізобарів та ізотонів:

Ізотопи	Ізобари	Ізотони
${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20p, 20n)	${}_{18}^{40}\text{Ar}$ (18p, 22n)	${}_{56}^{138}\text{Ba}$ (56p, 82n)
${}_{20}^{42}\text{Ca}$ (20p, 22n)	${}_{19}^{40}\text{K}$ (19p, 21n)	${}_{57}^{139}\text{La}$ (57p, 82n)

Ізотопи відрізняються один від одного масою атомних ядер, але, маючи однаковий заряд ядра, вони в періодичній системі займають одне місце і мають однакові хімічні властивості; ізобари й ізотони відрізняються за своїми хімічними властивостями.

Ізотопи мають такі самі назви і символи, як і самі хімічні елементи; винятком є лише елементи з $Z = 1$. Ізотопи Гідрогену називають так: протій ${}^1\text{H}$ (легкий, або звичайний, водень), дейтерій ${}^2\text{H}$, або D (важкий водень) і тритій ${}^3\text{H}$, або T (дуже важкий водень). Внаслідок великої різниці в атомних масах ізотопи Гідрогену мають різні хімічні властивості.

Останнім часом вивчено склад ізотопів дуже багатьох природних хімічних елементів. Встановлено, що майже кожний елемент складається з кількох нуклідів. Саме цим пояснюється значне відхилення атомних мас багатьох елементів від цілочислових значень.

Із відкриттям хімічних елементів були по-новому сформульовані поняття «хімічний елемент» і «радіоактивність»: *хімічним елементом* називають вид атомів, що характеризується однаковим протонним числом; *радіоактивністю* називають самочинне перетворення нестійкого нукліду (ізотопу) одного хімічного елемента в нуклід (ізотоп) іншого елемента, що супроводжується випромінюванням елементарних частинок або ядер.

§ 23. РАДІОАКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ

Радіоактивні елементи — хімічні елементи, всі ізотопи яких радіоактивні. Розрізняють природні та штучні радіоактивні ізотопи. Радіоактивність, яку виявляють природні ізотопи, називають *природною радіоактивністю*. Радіоактивні ізотопи, які добувають у лабораторних умовах унаслідок ядерних реакцій, називають *штучними*, а радіоактивність, зумовлену ними, *штучною*.

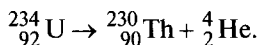
Природну радіоактивність відкрив А. Беккерель у 1896 р. Перші фундаментальні дослідження природної радіоактивності належать П. Кюрі, М. Склодовській-Кюрі, Е. Резерфорду та Ф. Содді. Штучну радіоактивність відкрили Ф. Жоліо-Кюрі та І. Жоліо-Кюрі (1934 р.).

Ядра атомів стійкі лише за певного співвідношення між числом протонів і нейтронів, коли число протонів приблизно дорівнює числу нейтронів. Із збільшенням заряду ядра відносно число нейтронів значно переважає число протонів і це зумовлює утворення нестійких ядер.

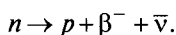
Стійкість ядер характеризується параметром Бора, тобто значенням співвідношення Z^2/A . Якщо це співвідношення більше ніж 33, то ядро — нестійке, радіоактивне. Елементи з порядковими номерами $Z = 84 \dots 92$ ($Z^2/A > 33$), розміщені в періодичній системі після Бісмуту, не мають жодного стабільного ізотопу, всі вони радіоактивні. Радіоактивними є ізотопи елементів з порядковими номерами $Z = 93 \dots 112$, їх добувають штучно внаслідок ядерних реакцій. Стійких ізотопів не утворюють відносно легкі елементи Технецій ($Z = 43$) і Прометій ($Z = 61$). Для інших хімічних елементів радіоактивність властива лише деяким ізотопам. Взагалі відомо близько 1500 радіоактивних ядер.

До основних видів радіоактивного розпаду належать α - і β -розпад, електронний захват та спонтанний поділ ядер.

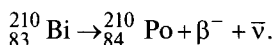
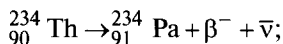
У процесі α -розпаду ядро атома випромінює два протони і два нейтрони, зв'язані в ядро атома Гелію ${}^4_2\text{He}$. Це зменшує заряд вихідного радіоактивного ядра на 2, а його масове число на 4. Отже, внаслідок α -розпаду утворюється атом елемента, зміщеного на два місця вліво у періодичній системі від вихідного радіоактивного елемента, наприклад:



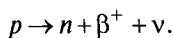
Під час електронного β -розпаду ядро випромінює електрон (β -частинку) завдяки перетворенню одного нейтрона ядра в протон за схемою



Частину енергії, яка виділяється під час β^- -розпаду, захоплює з собою антинейтрино $\bar{\nu}$. *Нейтрино* ν і *антинейтрино* $\bar{\nu}$ — елементарні частинки, які не мають заряду і не характеризуються масою спокою, але відрізняються одна від одної спіном. При β^- -розпаді заряд ядра збільшується на одиницю, а масове число не змінюється, тобто утворюється ізотоп елемента з порядковим номером на одиницю більшим, ніж у вихідного. Так, під час β^- -розпаду нукліда ${}^{234}\text{Th}$ утворюється нуклід ${}^{234}\text{Pa}$, а під час β^- -розпаду ${}^{210}\text{Bi}$ утворюється нуклід ${}^{210}\text{Po}$:



Для ядер, в яких число нейтронів менше, ніж число протонів, характерний β^+ -позитронний розпад, тобто розпад з виділенням позитрона (β^+ -частинка). *Позитрон* — елементарна частинка з масою електрона і позитивним елементарним зарядом. У процесі β^+ -розпаду один протон перетворюється на нейтрон:



^{235}U ($T_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ р.) та ^{238}U ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ р.). Решта природних радіоактивних ізотопів утворюється завдяки розпаду довгоіснуючих радіоактивних ізотопів або внаслідок взаємодії космічних променів з ядрами атомів.

На основі вивчення процесів радіоактивного розпаду було виведено основний закон радіоактивності:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t},$$

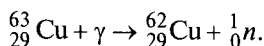
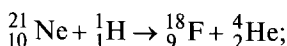
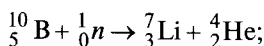
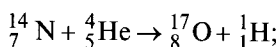
де N_0 — кількість ядер у початковий момент часу; N_t — кількість ядер, що не розпалися до моменту часу t ; λ — стала радіоактивного розпаду, тобто ймовірність розпаду ядра за 1 с.

У Міжнародній системі одиниць (СІ) одиницею радіоактивності є *бекерель* (Бк) — одиниця активності нукліда, що дорівнює одному розпаду за секунду. Бекерель пов'язаний з позасистемною одиницею радіоактивності кюрі (Ки) співвідношенням $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$.

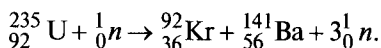
§ 24. ЯДЕРНІ РЕАКЦІЇ

Нині можна добути радіоактивні ізотопи будь-яких хімічних елементів періодичної системи, використовуючи відповідні ядерні реакції. *Ядерні реакції* — це механізми перетворення ядер хімічних елементів унаслідок їх взаємодії з нейтронами, протонами, фотонами, γ -квантами, α -частинками тощо або іншими атомними ядрами. Закономірності перетворення ядер хімічних елементів вивчає ядерна хімія. Для подолання кулонівських сил відштовхування частинки, що бомбардують ядра, повинні мати велику енергію.

У процесі ядерних реакцій спочатку утворюються проміжні ядра з коротким періодом існування (приблизно 10^{-7} с), які потім перетворюються на нові стабільні ядра, наприклад:



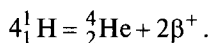
Для розвитку ядерної хімії велике значення мало відкриття у 1939 р. поділу ядер Урану тепловими нейтронами:



Під час поділу ядро Урану розщеплюється на два нові радіоактивні ядра з різними масами. Поділ ядра супроводжується виділенням великої кількості енергії (~ 200 МеВ). При цьому замість одного затраченого нейтрона

утворюються 2—3 нових, які, у свою чергу, можуть зумовлювати подальший поділ ядра. Така ланцюгова реакція відбувається майже миттєво і супроводжується вибухом. На цьому ґрунтується дія атомної бомби, а дія ядерних реакторів — на керованих реакціях поділу ядер Урану та Плутонію.

Важливим видом ядерних реакцій, які можуть відбуватися лише за дуже високих температур, є *термоядерні реакції*, наприклад реакція синтезу ядер Гелію з ядер Гідрогену (протонів):



Термоядерні реакції супроводжуються виділенням великої кількості енергії.

Вивчення закономірностей ядерних перетворень має велике теоретичне значення для встановлення властивостей ядер, природи ядерних сил і створення теорії будови ядер, а також практичне значення для використання ядерної енергії у промисловості, для добування нових хімічних елементів, різних радіоактивних ізотопів тощо.

Запитання для самоконтролю

1. Хто заперечував ядерну (планетарну) модель будови атома: Дж. Томсон чи Е. Резерфорд?
2. Який внесок закону Мозлі в періодичну систему хімічних елементів?
3. Як розуміти ймовірність перебування електрона як частинки в певній точці атомного простору? Поясніть поняття «електронна хмара» та «густина електронної хмари».
4. Яке квантове число визначає форму електронних хмар атомів, їх позначення?
5. Що визначає головне квантове число n в теорії будови атома Бора?
6. У чому полягає фізичний зміст принципу Паулі?
7. Чому дорівнює максимальне число електронів на певному енергетичному рівні атомів?
8. Назвіть основні типи елементарних частинок, що входять до складу атомного ядра.

РОЗДІЛ 3 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

§ 25. СПРОБИ КЛАСИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

На початку 60-х років XIX ст. після утвердження атомно-молекулярної теорії й особливо після встановлення можливості експериментального визначення атомних мас почалося всебічне вивчення властивостей відомих на той час хімічних елементів. Тривало відкриття нових елементів.

Було помічено, що деякі елементи мають подібні хімічні властивості та утворюють групи, інші елементи різняться значною специфічністю за свої-

ми властивостями. Все це зумовило потребу систематизувати хімічні елементи на єдиній основі.

Перші спроби класифікації простих речовин належать А. Лавуазьє і Я. Берцеліусу, які поділили всі хімічні елементи на метали та неметали.

На початку XIX ст. І. В. Деберейнер запропонував систематику хімічних елементів на основі їхніх атомних мас, звернувши увагу на існування тріад хімічних елементів з подібними властивостями. При цьому він виділив п'ять тріад:

Li	Ca	Cl	S	P
Na	Sr	Br	Se	As
K	Ba	I	Te	Sb

У кожній тріаді атомна маса середнього хімічного елемента дорівнює середньому арифметичному атомних мас двох інших елементів, наприклад:

$$A_{\text{Na}} = \frac{A_{\text{Li}} + A_{\text{K}}}{2} = \frac{6,9 + 39,1}{2} = 23,0.$$

У 1862 р. цікаву класифікацію хімічних елементів запропонував французький учений А. де Шанкуртуа, який розмістив усі відомі елементи по спіралі, що обгортає циліндр під кутом 45°. Розділивши циліндр на 16 вертикальних ліній, він помітив, що на одній лінії знаходяться аналогічні за хімічними властивостями елементи. На основі цього було зроблено висновок про наявність періодичної залежності між властивостями хімічних елементів.

У 1864 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс встановив, що властивості хімічних елементів, розміщених у міру збільшення атомної маси, повторюються у кожного восьмого елемента. Цю закономірність Дж. Ньюлендс назвав законом октав аналогічно до октав музичної гами. Однак розміщення хімічних елементів у таблиці Ньюлендса випадкове. Позитивним у Дж. Ньюлендса було те, що він увів поняття «порядковий номер» хімічного елемента.

У 1864 р. німецький хімік Л. Мейер склав схему із шести груп, в яких розмістив хімічні елементи за валентністю. Пізніше він розглянув залежність атомних об'ємів від атомних мас хімічних елементів, помітивши у ній періодичність. Проте цю роботу Л. Мейер опублікував пізніше (1870 р.), ніж Д. І. Менделєєв.

§ 26. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Аналізуючи дані про внутрішній зв'язок між групами подібних за властивостями речовин, Д. І. Менделєєв дійшов висновку, що хімічні й фізичні властивості мають зумовлюватися більш фундаментальними і загальними характеристиками хімічного елемента. Такою фундаментальною влас-

тивістю Д. І. Менделєєв вибрав атомну масу. Зокрема він писав, що вся сутність і природа хімічних елементів виражається в їхній масі.

Розмістивши відомі на той час 63 хімічні елементи в порядку зростання їх атомної маси, тобто склавши перший варіант своєї таблиці, Д. І. Менделєєв помітив, що хімічні властивості елементів закономірно змінюються. Елементи з однаковими властивостями періодично повторюються через певне число елементів, а їх хімічні й фізичні властивості є періодичною функцією атомної маси.

Суть періодичного закону. Д. І. Менделєєв опублікував у 1869 р., а в 1871 р. дав цьому закону таке стисле формулювання: *властивості хімічних елементів, а також властивості утворених ними простих і складних тіл перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг* елементів.*

Заслуга Д. І. Менделєєва полягає в тому, що він зрозумів виявлену залежність як об'єктивну закономірність природи, чого не змогли зробити його попередники. Д. І. Менделєєв вважав, що в періодичній залежності від атомної маси перебувають склад сполук, їх хімічні властивості, температури кипіння і плавлення, будова кристалів, реакційна здатність тощо. Таке глибоке проникнення в суть періодичного закону дало змогу Д. І. Менделєєву зробити кілька важливих висновків і передбачень.

Для побудови періодичної таблиці на основі подібності хімічних властивостей елементів Д. І. Менделєєв змінив атомні маси майже 20 елементів. Так, Берилій, який вважався на той час тривалентним, Д. І. Менделєєв відніс до двовалентних елементів і виправив його атомну масу 13,7 на 9,4. Валентність Індію він змінив із двох на три, що дало змогу виправити його атомну масу 75,4 на 113,1. Сучасні значення атомних мас Берилію (9,01) та Індію (114,8) близькі до тих величин, які запропонував Д. І. Менделєєв.

Виходячи з того, що відкрита Менделєєвим закономірність, яка дістала свій прояв у періодичному законі, є вираженням об'єктивного закону природи, оскільки він передбачив існування близько 20 нових елементів і залишив для них місця в періодичній системі. Три хімічні елементи, які Д. І. Менделєєв позначив за допомогою префікса «ека» (один), зокрема, «екабор», «екаалюміній» і «екасиліцій», він описав досить докладно, і передбачив їх властивості з дивовижною точністю.

Тріумфом періодичного закону було відкриття в 1875 р. Лекок де Буабодраном нового хімічного елемента, названого Галієм. Властивості галію, визначені експериментально, повністю відповідали властивостям екаалюмінію, передбаченим Д. І. Менделєєвим (табл. 7).

У 1879 р. шведський учений Л. Нільсон відкрив екабор і назвав його Скандієм, а в 1886 р. К. Вінклер — екасиліцій і дав йому назву Германій.

Отже, впродовж п'ятнадцяти років передбачення Д. І. Менделєєва блискуче підтвердились, і з цього часу закон Д. І. Менделєєва дістав загальне визнання.

*Нині користуються більш точним терміном — «атомна маса».

Таблиця 7. Властивості Галію

Властивість	Значення	
	передбачені Д. І. Менделєєвим	визначені експериментально Лекок де Буабодраном
Валентність за Оксигеном	3	3
Атомна маса	68	69,4
Густина, г/см ³	Близько 6	5,94
Атомний об'єм	11,5	11,78
Температура топлення, °С	Низька	30,152
Стійкість на повітрі	Має бути стійким	Стійкий
Утворення галунів	Має утворювати	Утворює
Розчинення у гідроксиді калію	Має розчинятися	Розчиняється

Наприкінці XIX ст. було відкрито благородні гази (He, Ne, Ar, Kr, Xe), які за величинами атомних мас Д. І. Менделєєв розмістив між найтипівшими неметалами (галогенами) та металами (лужними металами), утворивши для них нову нульову групу в системі.

Періодична система хімічних елементів. Розміщення хімічних елементів у певному порядку називають *періодичною системою*, яка є графічним вираженням періодичного закону.

Форм періодичної системи хімічних елементів відомо багато, але найважливіша серед них — це коротка форма, запропонована Д. І. Менделєєвим. Після вдосконалення вона є найпоширенішою. Ця форма періодичної системи хімічних елементів (див. форзац I) містить усі відомі елементи і має вільні місця для невідкритих елементів.

Основні структурні одиниці періодичної системи — періоди і групи.

Період — це горизонтальний ряд, в якому хімічні елементи розміщені в порядку зростання їхніх атомних мас (порядкового номера). Всього є сім періодів. Кожний період, крім першого, починається з лужного металу і завершується благородним газом. Перший період найкоротший і має два елементи: Гідроген і Гелій. Другий (від Li до Ne) і третій (від Na до Ar) періоди містять по вісім елементів. Усі три періоди називають *малими періодами*. Елементи другого і третього малих періодів називають *типовими*, оскільки їх властивості — основа для поділу всіх інших хімічних елементів на вісім груп. Четвертий і п'ятий великі періоди містять по 18, а шостий — 32 елементи. Останній сьомий період — незавершений.

У малих періодах зі збільшенням порядкового номера спостерігається поступове зменшення металічних і наростання неметалічних властивостей. Для хімічних елементів великих періодів ця закономірність дещо ускладнюється. Наприклад, у п'ятому періоді, починаючи з Rb, металічні властивості зменшуються і досягають мінімальних значень у металів родини Платини — Ru, Rh і Pd. Однак після Ag розміщено Cd, в якого спостерігається стрибкоподібне зростання металічних властивостей, що із зростанням порядкового номера поступово і закономірно переходять у типові

неметалічні властивості (Йод). Завершується цей великий період, як і всі інші, благородним газом — Ксеноном. Періодична зміна властивостей хімічних елементів усередині великих періодів дає змогу поділити їх на два ряди, де друга частина періоду повторює першу. Тому пасивні метали родини Платини (Ru, Ph, Pd і Os, Ir, Pt) можна розглядати як аналоги благородних газів, а Zn, Cd, Hg — як аналоги лужноземельних металів.

Групою періодичної системи називають вертикальний ряд, в якому розмішені подібні за властивостями хімічні елементи. У періодичній системі (короткий варіант) є вісім груп. З кожного малого періоду до групи входить по одному типовому елементу, а з кожного великого періоду, який поділяється на два підперіоди, — по два елементи, один з яких є повним, а другий — неповним аналогом типових елементів.

Отже, в групах об'єднано не лише подібні за хімічними властивостями елементи, а й елементи, що значно відрізняються один від одного. Тому кожна група в короткоперіодній формі періодичної системи має дві підгрупи — головну і побічну. *Головна підгрупа* об'єднує аналоги типових елементів. До *побічної підгрупи* належать лише елементи великих періодів (вони можуть не виявляти значної аналогії з елементами головної підгрупи). Так, сьома група складається з Флуору, Хлору та їх аналогів — Брому, Йоду і Астату, які утворюють головну підгрупу галогенів. Елементи великих періодів — Манган, Технецій, Реній, Борій — утворюють побічну підгрупу. Прості речовини хімічних елементів головної підгрупи — це активні неметали, а побічної підгрупи — типові метали.

Крім того, є довгоперіодний варіант періодичної системи хімічних елементів, де періоди не розбиті на два підперіоди, і тому кожна група об'єднує повністю аналогічні елементи (див. форзац II). Така форма періодичної системи має певні переваги перед короткою формою, але у користуванні вона менш зручна.

Розглянемо основні закономірності періодичної системи. У групах у міру зростання атомної маси закономірно зростають металічні властивості. Так, серед лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) найактивнішим є Францій. Враховуючи, що неметалічні властивості зростають у періодах зліва направо, можна зробити висновок, що найактивніші метали в періодичній системі розміщені зліва і в низу таблиці (Францій, Цезій, Радій), а найактивніші неметали — справа і зверху (Флуор, Хлор, Оксиген).

Крім аналогії властивостей хімічних елементів у групах у періодичній системі для великих періодів спостерігається також аналогія властивостей хімічних елементів у горизонтальних рядах. Наприклад, подібність виявляють елементи, розміщені всередині великих періодів, у кінці кожного підперіоду, зокрема тріади: Ферум—Кобальт — Нікель; Рутеній — Родій — Паладій і Осмій — Іридій — Платина. Ці тріади утворюють дві родини — родину Феруму та родину платиноїдів. Крім зазначених родин окремо виділяють родину лантанойдів (14 елементів) шостого періоду і родину актиноїдів (14 елементів) сьомого періоду. Елементи цих родин, які становлять самостійні ряди короткої форми системи, мають більше подібних

властивостей, ніж елементи-аналоги в групах. Меншу, але досить значну аналогію виявляють елементи, розмішені всередині великих періодів, зокрема четвертого періоду, від Скандію до Цинку та їх аналоги в п'ятому і шостому періодах, які називають *перехідними металами*.

Зростання металічних властивостей елементів у підгрупах зверху вниз та зменшення цих властивостей у межах одного періоду зліва направо зумовлюють появу в періодичній системі діагональної закономірності. Так, Берилій дуже подібний до Алюмінію, Бор до Силіцію, а Титан до Ніобію. Це яскраво виявляється в тому, що в природі ці елементи утворюють подібні мінерали. Наприклад, Титан завжди буває разом з Ніобієм, утворюючи мінерали на зразок титаноніобатів.

Отже, кожний хімічний елемент у періодичній системі має своє певне місце, яке зумовлює весь комплекс його хімічних і фізичних властивостей. Властивості кожного хімічного елемента є проміжними між властивостями двох сусідніх елементів по вертикалі, горизонталі та діагоналі. Таке зіставлення всіх закономірностей періодичної системи дало змогу Д. І. Менделєєву точно передбачити властивості невідомих хімічних елементів. Тому всі хімічні елементи в періодичній системі відповідно до їхніх властивостей утворюють вісім груп і сім періодів, періодично повторюючи хімічні й фізичні властивості в малих періодах через 8 елементів, а у великих — через 18 або 32 елементи.

Гідроген, розмішений у першому періоді, займає особливе положення в періодичній системі. Ця особливість його полягає в тому, що згідно із властивостями, він має бути аналогом усіх типових елементів малих періодів від першої до сьомої групи. Тому були неодноразові спроби розмістити Гідроген як у першій, так і в сьомій групі періодичної системи елементів.

Проте розміщення Гідрогену в жодній із цих груп не відповідає його властивостям. Враховуючи наявність у першому періоді лише двох елементів та відсутність у Гідрогену повних істинних аналогів, його слід вважати елементом-аналогом усіх типових елементів I—VII груп. Тому в періодичній системі Гідроген має знаходитися над елементами другого періоду (Li—F), займаючи одну клітину першого періоду (див. форзац I).

Другу клітину першого періоду займає Гелій, який належить до родини благородних газів (головна підгрупа).

Фізичний зміст таких закономірностей періодичної системи, як наявність повних і неповних хімічних аналогів, періодична зміна властивостей, що виявляється внаслідок різного числа елементів, наявність у системі восьми груп і семи періодів, було розкрито лише після встановлення будови атома, зокрема, будови його електронної оболонки.

На початку XX ст. внаслідок вивчення структури атома стало зрозуміло, що періодична зміна властивостей хімічних елементів зумовлюється не атомною масою, а періодичною зміною конфігурацій електронних оболонок атомів. Отже, основою фізичного змісту періодичного закону Д. І. Менделєєва є теорія будови атома.

§ 27. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА — КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ЕЛЕКТРОННИМИ СТРУКТУРАМИ АТОМІВ

Слід зазначити, що під час створення періодичного закону Д. І. Менделєєвим не було з'ясовано цілий ряд питань, наприклад не визначено кількість хімічних елементів, які можуть розміститися між Гідрогеном і Гелієм, Гідрогеном і Ураном, число і місце рідкісноземельних металів, розміщення благородних газів і можливість відкриття нових елементів. Крім того, не було розкрито причин періодичності у зміні властивостей елементів. Необґрунтованим здавалося розміщення в одній і тій самій групі галогенів і елементів підгрупи Мангану, елементів підгрупи Сульфур у Хрому, лужних металів і елементів підгрупи Купруму та інших, які відрізняються за своїми хімічними властивостями. Незрозумілим було й те, що періоди містять різну кількість хімічних елементів, а також невідповідність для деяких елементів їх максимальної валентності та розміщення у періодичній системі, наприклад, для Флуору, Оксигену, Ауруму, Купруму тощо. З розвитком теорії будови атома всі ці питання було розв'язано.

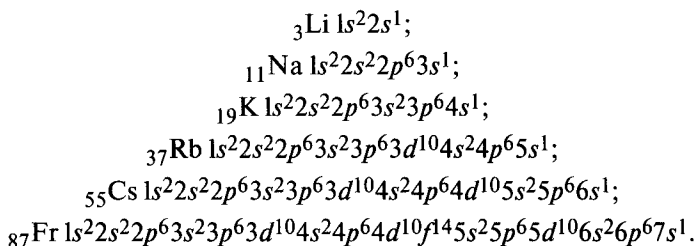
На основі визначення точного значення порядкового номера хімічного елемента було встановлено, що в періодичній системі елементи розміщені у порядку зростання порядкового номера. Кількісною характеристикою, що визначає хімічну природу елемента, є не маса атома, а його порядковий номер, який відповідає величині позитивного заряду ядра атома. Тому періодичний закон дістав нове формулювання: *властивості хімічних елементів та форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від заряду ядер їхніх атомів (протонного числа)*. На його основі було підтверджено правильність розміщення в періодичній системі деяких елементів.

Відомо, що Д. І. Менделєєв розмістив шість хімічних елементів не у порядку зростання їх атомних мас: Ag (39,95) — K (39,10), Co (58,93) — Ni (58,71), Te (127,6) — I (126,90). Оскільки заряд ядра атома Калію на одиницю більший, ніж заряд ядра атома Аргону, останній розміщується в системі перед Калієм. Те саме можна сказати і про розміщення інших пар елементів: Co ($Z = 27$) — Ni ($Z = 28$), Te ($Z = 52$) — I ($Z = 53$).

Розуміючи значення порядкових номерів хімічних елементів, можна було відповісти на питання про число ще невідкритих елементів. Для Гідрогену $Z = 1$, а для Урану $Z = 92$, тому між Гідрогеном і Ураном може розміститися 90 елементів, між Барієм ($Z = 56$) і Танталом ($Z = 73$) — 16 елементів, а між Гідрогеном і Гелієм ($Z = 2$) не може розміститися жодний хімічний елемент. Було встановлено (за даними на 1913 р.), що в системі не вистачає хімічних елементів з порядковими номерами 43, 61, 72, 85, 87 і 91. З часом усі ці елементи було відкрито.

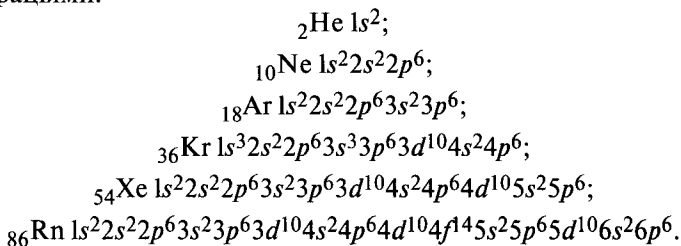
На основі теорії будови атомів було встановлено причину періодичної зміни властивостей хімічних елементів у системі, зокрема: *властивості елементів змінюються періодично завдяки тому, що розвиток атомних структур супроводжується періодичним повторенням подібних електронних творень*.

Лужні метали, наприклад, дуже подібні між собою за хімічними властивостями, оскільки вони мають однакову структуру зовнішнього і передостаннього (крім літію) енергетичних рівнів:



Отже, електронні аналоги є аналогами хімічними.

Після відкриття благородних газів їх розмістили лівіше за першу групу. Вони утворили «нульову групу». Пізніше благородні гази розмістили за восьмою групою. У сучасних варіантах періодичної системи вони розміщені у восьмій (короткоперіодний варіант) і вісімнадцятій (довгоперіодний варіант) групах. Встановлення будови атомів довело, що кожний період у короткоперіодному варіанті періодичної системи, крім першого і сьомого, має хімічні елементи, електронні конфігурації яких є проміжними між структурами двох послідовних благородних газів з електронними конфігураціями:



Періоди у періодичній системі — це послідовний ряд хімічних елементів, в атомах яких відбувається заповнення однакового числа квантових підрівнів. При цьому номер періоду збігається із значенням головного квантового числа n зовнішнього енергетичного рівня.

Періоди починаються елементами, в атомах яких на новому енергетичному рівні з'являється перший s -електрон (атоми Гідрогену і лужних металів), і завершуються благородними газами, в атомах яких повністю заповнюються p -підрівні зовнішніх енергетичних рівнів. Число елементів у періодах можна обчислити за такими формулами:

Для непарних періодів

$$(n = 1, 3, 5, 7)$$

$$X = 0,5 (n + 1)^2$$

Номер періоду

Число елементів

Для парних періодів

$$(n = 2, 4, 6)$$

$$X = 0,5 (n + 2)^2$$

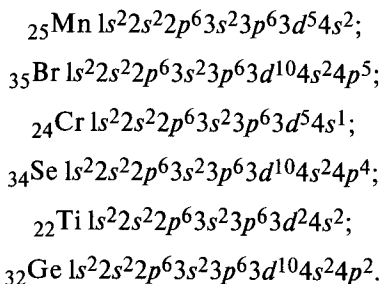
1 2 3 4 5 6 7

2 8 8 18 18 32 32

Усі періоди, крім першого, подвійні. У двох сусідніх подвійних періодах міститься однакове число хімічних елементів. У сьомому періоді поки що відомо 25 елементів.

Теорія будови атома підтвердила та обґрунтувала правильність розміщення хімічних елементів у відповідних групах і поділ їх на головну і побічну.

Розміщення в групах *s*- і *p*-елементів (головні підгрупи) визначається загальним числом електронів на зовнішньому енергетичному рівні. Серед цих елементів



Бром ($4s^2 4p^5$), який має на зовнішньому енергетичному рівні сім електронів, належить до головної підгрупи сьомої групи, Селен ($4s^2 4p^4$) і Германій ($4s^2 4p^2$) з тих самих міркувань — до головних підгруп відповідно шостої і четвертої груп.

Положення в групах *d*-елементів (побічної підгрупи) визначається загальним числом *s*-електронів зовнішнього і *d*-електронів передостаннього енергетичних рівнів. Тому Манган ($3d^5 4s^2$) належить до побічної підгрупи сьомої групи, Хром ($3d^5 4s^1$) і Титан ($3d^2 4s^2$) з тих самих міркувань — до побічних підгруп відповідно шостої і четвертої груп. Цинк ($3d^{10} 4s^2$) і його аналоги, в яких заповнені *d*-підрівні, а зовнішніми є ns^2 -електрони, належать до побічної підгрупи другої групи; Купрум ($3d^{10} 4s^1$) і його аналоги — до побічної підгрупи першої групи; Кобальт ($3d^7 4s^2$), Нікель ($3d^8 4s^2$), Родій ($4d^8 5s^1$), Паладій ($4d^{10} 5s^0$), Іридій ($5d^7 6s^2$), Платина ($5d^9 6s^1$), Ферум ($3d^6 4s^2$), Рутеній ($4d^7 5s^1$) і Осмій ($5d^6 6s^2$) утворюють побічну підгрупу восьмої групи. Відповідно до особливостей електронних структур *4f*-елементи (лантаноїди) і *5f*-елементи (актиноїди) розміщуються у третій групі.

Відомо, що в *s*- і *p*-елементів заповнюється зовнішній енергетичний рівень, у *d*-елементів — передостанній, у *f*-елементів — третій ззовні. Тому відмінність у властивостях найбільше виявляється у сусідніх *s*- і *p*-елементів. У *d*- й особливо у *f*-елементів того самого періоду відмінність у властивостях виявляється не так яскраво. Третій ззовні енергетичний рівень мало впливає на хімічні властивості елементів, тому лантаноїди та актиноїди дуже подібні між собою. У сучасному варіанті короткої форми періодичної системи Д. І. Менделєєва лантаноїди й актиноїди виділені в окремі родини і розміщені у вигляді окремих рядів унизу таблиці.

Оскільки в рядах елементів-аналогів електронні структури подібні, а не тотожні, то у разі переходу від елемента до елемента в групах і періодах спостерігається не просте повторення властивостей, а їх більш або менш чітко виражені закономірні зміни.

§ 28. ВНУТРІШНЯ І ВТОРИННА ПЕРІОДИЧНІСТЬ

Після відкриття Д. І. Менделєєвим періодичного закону його розвиток продовжувався. В XIX і XX ст. тривав інтенсивний пошук нових типів аналогій і періодичних залежностей. Поглиблення уявлень про аналогію між хімічними елементами довело, що крім основної періодичності, зумовленої періодичним повторенням електронних конфігурацій атомів, є також інші види періодичності, зокрема внутрішня і вторинна.

До основних закономірностей періодичної системи, як уже зазначалося, було віднесено закономірне послаблення металічних властивостей у періодах зліва направо та їх зростання в групах зверху вниз. Внутрішня і вторинна періодичності доповнюють і уточнюють цей основний висновок періодичного закону.

Внутрішня періодичність полягає в тому, що властивості хімічних елементів та їх сполук у горизонтальних рядах змінюються не монотонно, а періодично. Найчіткіше внутрішня періодичність виявляється у зміні енергії йонізації в малих і, особливо, великих періодах періодичної системи (рис. 11).

Наприклад, у ряду p -елементів другого періоду В—Ne енергія йонізації спочатку монотонно зростає В—С—N, а в наступного елемента (Оксигену) зменшується. У наступних трьох елементів О—F—Ne енергія йонізації знову зростає. Тобто, шість p -елементів

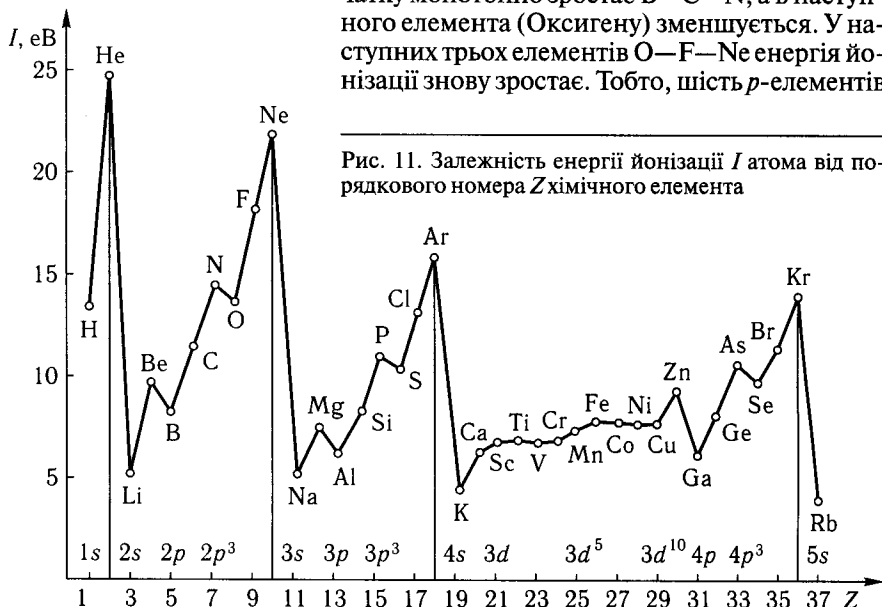
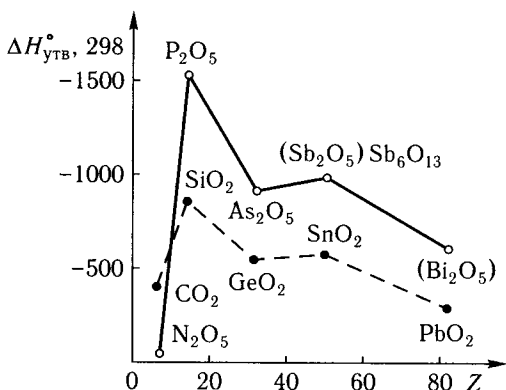


Рис. 11. Залежність енергії йонізації I атома від порядкового номера Z хімічного елемента

Рис. 12. Зміна ентальпії утворення оксидів хімічних елементів четвертої (EO_2) і п'ятої (E_2O_5) груп залежно від порядкового номера їх



у цьому періоді, як і в інших періодах, за зміною енергії йонізації утворюють дві триади: В—С—N та О—F—Ne.

Внутрішня періодичність для p -елементів пояснюється особливостями заповнення p -орбіталей електронами. Згідно з правилом Гунда, спочатку на трьох p -орбіталях з'являється по одному неспареному електрону (В—С—N), а потім (О—F—Ne) електрони розміщуються на вже частково заповнених p -орбіталях, причому так, щоб на кожній орбіталі перебувала пара електронів з антипаралельними спінами.

Для великих періодів внутрішня періодичність виявляється у деякому посиленні металічних властивостей у середині періоду на фоні загального їх послаблення. При цьому максимальна металічність у середині періоду припадає на елементи однієї групи — Cu, Ag, Au. Така періодичність зміни металічних властивостей дала змогу поділити великі періоди на два підперіоди, що й покладено в основу короткої форми періодичної системи.

Ще одним прикладом внутрішньої періодичності є повторення властивостей хімічних елементів у родині лантаніодів La—Lu, пов'язане з заповненням їх f -орбіталей відповідно до правила Гунда. Завдяки цьому лантаніоди утворюють дві групи — церієву (від La до Eu) та ітрієву (від Gd до Lu). Властивості хімічних елементів у цих групах періодично повторюються. Зокрема, аналогами Лантану є Гадоліній і Лютецій, аналогом Церію — Тербій тощо.

Вторинна періодичність — це періодична, а не монотонна зміна властивостей хімічних елементів та їхніх сполук у межах однієї підгрупи елементів. У межах однієї підгрупи періодично змінюються енергія йонізації, атомні радіуси та інші властивості й характеристики елементів.

Вторинна періодичність найчіткіше виявляється у зміні ентальпії утворення оксидів елементів III (E_2O_3), IV (EO_2), V (E_2O_5) та VI (EO_3) головних підгруп періодичної системи хімічних елементів (рис. 12). Дійсно, у кожній підгрупі стійкість вищих оксидів, наприклад у ряду CO_2 — SiO_2 — GeO_2 — SnO_2 — PbO_2 , змінюється періодично. При цьому виділяють більш стійкі оксиди аналогів (SiO_2 і SnO_2) та менш стійкі оксиди (CO_2 , GeO_2 і PbO_2), в ряду яких стабільність загалом зменшується.

Типовим прикладом вторинної періодичності є кількість та стійкість кисневмісних сполук галогенів. Так, для Флуору не характерне утворення

сполук з киснем, а ті, що є (OF_2 і O_2F_2), нестійкі. Хлор утворює більше число сполук з киснем (Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7), які за звичайних умов стійкі. Для бромів знову нехарактерне утворення сполук з киснем, а ті, що є (Br_2O і BrO_2), за звичайних умов розкладаються. Наступний елемент (Йод) також утворює кілька стійких оксидів (I_2O_4 , I_2O_5 , I_4O_9). Отже, здатність утворення сполук з Оксигеном у підгрупі галогенів змінюється не монотонно, а періодично.

Внутрішня періодичність зумовлена особливістю заповнення електронами d - і f -орбіталей атомів. Оскільки d - і f -орбіталі є внутрішніми, то їх заповнення призводить до екранування зовнішніх електронних оболонок від ядра і відповідно до зменшення розмірів атомів (d - і f -стиснення), що й зумовлює немонотонну зміну властивостей хімічних елементів у підгрупах зверху вниз.

§ 29. ЗНАЧЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ

Періодичний закон — один із найфундаментальніших і найзагальніших законів природи. Його вплив на розвиток світогляду людства можна порівняти лише із законом збереження маси та енергії або квантовою теорією будови матерії.

Найбільше значення періодичний закон має для хімії, фізики, геохімії, біохімії тощо. Він дає змогу передбачати нові факти та явища, зокрема відкривати нові хімічні елементи. Ще Менделєєв зазначав можливість існування багатьох невідомих елементів, відкриття яких продемонструвало велике значення періодичного закону для подальших досліджень. Так, сучасний синтез нових надважких хімічних елементів проводиться з урахуванням закономірностей періодичного закону.

Велике значення відіграв періодичний закон у розвитку теорії будови атома. Вказавши на глибокий внутрішній зв'язок між хімічними елементами, він дав змогу зробити висновок, що всі атоми побудовані принципово однаково. Тому створення моделей атомів Н. Бором стало можливим після відкриття періодичного закону.

Періодичний закон — основа для класифікації хімічних елементів, яка дала змогу чітко сформулювати загальні хімічні поняття валентності й типів хімічних сполук. Стало можливим передбачати нові типи сполук та нові властивості відомих і невідомих хімічних елементів та їх сполук.

Нині періодичний закон залишається тією науковою основою, яка зумовлює подальший розвиток сучасної хімії, теорії будови атома і теорії хімічного зв'язку, ядерної фізики та багатьох інших наук.

Запитання для самоконтролю

1. Яке положення періодичного закону більш правильніше: властивості елементів періодично залежать від протонного числа, заряду ядра, порядкового номера елемента чи від атомної маси атомів.

2. Від чого залежить кількість хімічних елементів у кожному періоді періодичної системи. Що таке період періодичної системи?
3. Поясніть відмінність властивостей хімічних елементів у головних і побічних підгрупах. В яких підгрупах відмінність більша в II чи VII групах періодичної системи? Поясніть причини.
4. Де спостерігається вторинна періодичність? У чому полягає фізична суть вторинної періодичності?
5. Як змінюються атомні радіуси хімічних елементів у періодах? Чому під час переходу від галогенів до благородних газів атомні радіуси в періодах збільшуються?

РОЗДІЛ 4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. ПРОСТОРОВА КОНФІГУРАЦІЯ МОЛЕКУЛ

§ 30. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ПРО ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Існування двох- та багатоатомних систем — молекул, йонів, радикалів, кристалів — зумовлюється сполученням їх в одне ціле хімічними зв'язками. Сукупність хімічно сполучених атомів та атомних фрагментів — це складна система атомних ядер і електронів. В утворенні хімічного зв'язку мають значення сили, носіями яких є електрони та ядра атомів. Під час утворення хімічного зв'язку енергія системи (сума кінетичної й потенціальної енергій) зменшується порівняно з енергією ізольованих атомів або атомних фрагментів, з яких вона утворена.

Сучасні методи дослідження дають змогу експериментально визначити просторове положення атомних ядер у речовині. Згідно з квантово-механічними уявленнями можна говорити лише про ймовірність перебування електронів у полі атомних ядер, про розподіл електронної густини — ділянок простору з максимальною ймовірністю наявності електронів.

Певному просторовому положенню атомних ядер відповідає певний розподіл електронної густини. Описати хімічний зв'язок у речовині означає встановити, як саме розподіляється електронна густина, зокрема, як перерозподіляється електронна густина в області хімічного зв'язку порівняно з простим накладанням електронної густини незв'язаних атомів або атомних фрагментів, що знаходяться на відстані зв'язку. Для того щоб вирішити це питання, потрібний точний розв'язок рівняння Шредінгера. Як уже зазначалося, рівняння Шредінгера має розв'язок лише для йона H_2^+ , що складається з двох протонів та одного електрона. Тому для систем з більшим числом електронів користуються наближеними розв'язками порівняно з експериментальними даними про будову і властивості багатоатомної системи.

Залежно від характеру розподілу електронної густини в речовині розрізняють такі основні типи хімічного зв'язку: *ковалентний, йонний і металічний.*

Окремо типи хімічного зв'язку трапляються дуже рідко. Для переважної більшості речовин характерне накладання різних типів зв'язку.

Основні параметри хімічного зв'язку — енергія, довжина зв'язку, кут між зв'язками, полярність.

Хімічний зв'язок між атомами переважно здійснюється так званими валентними електронами: у *s*- і *p*-елементів валентними є електрони останнього енергетичного рівня, а в *d*-елементів — електрони *s*-стану останнього і *d*-стану передостаннього енергетичних рівнів.

§ 31. ЕНЕРГІЯ ЙОНІЗАЦІЇ. СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА. ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ

Хімічна природа елемента зумовлюється здатністю його атома віддавати або приєднувати електрони, що кількісно характеризується енергією йонізації, спорідненістю до електрона та електронегативністю.

Енергія йонізації. Мінімальну енергію, потрібну для відривання електрона від незбудженого атома, називають *енергією йонізації* і позначають літерою *I* (кДж/моль, або еВ/атом).

Значення енергії йонізації в електрон-вольтах на атом чисельно дорівнює потенціалам йонізації у вольтах. Для багатоелектронних атомів енергії йонізації $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ відповідають відриву першого, другого та подальших електронів. При цьому завжди $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ (табл. 8).

Таблиця 8. Енергія йонізації і спорідненість до електрона атомів деяких хімічних елементів

Хімічний елемент	Енергія йонізації, еВ			Спорідненість до електрона, еВ
	I_1	I_2	I_3	
Гідроген	13,60	—	—	0,75
Гелій	24,59	54,42	—	-0,22
Літій	5,39	75,64	122,42	0,59
Берилій	9,32	18,21	153,90	-0,19
Бор	8,30	25,16	37,93	0,30
Карбон	11,26	24,38	47,88	1,27
Нітроген	14,53	29,60	47,45	-0,21
Оксиген	13,62	35,12	54,90	1,47
Флуор	17,42	34,99	62,66	3,49
Неон	21,56	41,08	63,00	-0,22
Натрій	5,14	47,30	71,65	0,34
Магній	7,65	15,04	80,14	-0,22
Хлор	12,97	23,80	39,91	3,61
Калій	4,34	31,82	46,0	0,47
Бром	—	—	—	3,37
Йод	—	—	—	3,08

Енергія йонізації залежить від величини заряду ядра, відстані між ядром і зовнішнім електроном, екрануючим ефектом внутрішніх електронних підривнів та електронної конфігурації атома. Загалом можна сказати, що величина I залежить від положення хімічного елемента в періодичній системі й змінюється як у межах груп, так і в межах періодів. Енергія відриву першого електрона від атома залежно від порядкового номера елемента змінюється періодично (див. рис. 11).

У межах періодів найменшу енергію йонізації мають s -елементи I групи (Li, Na, K, Rb та ін.), а найбільшу — s - і p -елементи VIII групи (He, Ne, Ar, Kr та ін.). Зростання енергії йонізації при переході від s -елементів I групи до p -елементів VIII групи зумовлене зростанням ефективного заряду ядра без значної зміни відстані між ядром та електронами зовнішнього шару: зі збільшенням заряду ядра збільшується притягання до нього електронів, унаслідок чого збільшується також енергія йонізації.

Ефект екранування заряду ядра зумовлений наявністю в атомі між електроном і ядром інших електронів, які екранують та послаблюють дію на цей електрон позитивного заряду ядра і тим самим послаблюють зв'язок електрона з ядром. Ефект екранування зростає зі збільшенням числа внутрішніх електронних підривнів.

Ефект проникнення електронів до ядра полягає в тому, що згідно з законами квантової механіки всі електрони, навіть зовнішні, певний час перебувають на енергетичних рівнях, розміщених близько до ядра, тобто зовнішні електрони проникають до ядра крізь шари внутрішніх електронів. З рис. 13, на якому зображено радіальний розподіл електронної густини в атомі натрію, випливає, що для зовнішнього $3s$ -електрона атома Натрію характерна велика ймовірність перебування на внутрішніх K - і L -електронних рівнях, розміщених поблизу ядра. Ступінь проникнення електронів до ядра за певного значення головного квантового числа найбільший для s -електронів, менший для p -електронів і найменший для d -електронів. Отже, s -електрони більше, а d -електрони менше екранують ядро, ніж p -електрони.

Енергія йонізації в рядах перехідних хімічних елементів змінюється мало, наприклад:

Хімічний елемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
I, eV	6,56	6,82	6,74	6,77	7,44	7,89	7,87	7,63

Таку зміну енергії йонізації можна пояснити тим, що збільшення заряду ядра компенсується екрануючою дією електронів, розміщених на внутрішніх енергетичних рівнях.

У межах підгруп періодичної системи збільшення атомної маси елемента супроводжується збільшенням розміру атома. Збільшення заряду ядра в підгрупах менше впливає на зв'язок зовнішнього електрона з ядром, ніж збільшення розміру атома і числа екрануючих електронів. Тому в межах підгрупи s - і p -елементів зв'язок зовнішнього електрона з ядром зменшується, що зумовлює зменшення енергії йонізації. Виняток становлять підгрупи d -елементів, у межах яких при переході від $3d$ - до $5d$ -елементів

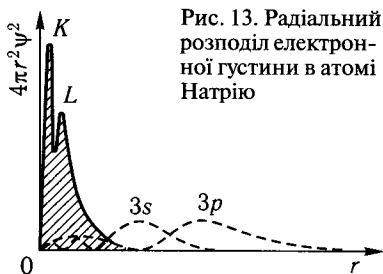


Рис. 13. Радіальний розподіл електронної густини в атомі Натрію

енергія іонізації збільшується, що пояснюється проникненням електронів до ядра.

Величина енергії іонізації може характеризувати «металічність» елемента: чим менше значення енергії іонізації, тим більш «металічний» елемент. Енергія іонізації може бути також кількісною характеристикою відновної активності певного хімічного елемента.

Спорідненість до електрона. Деякі нейтральні атоми (молекули, вільні радикали) можуть приєднувати електрони. Якщо при цьому виділяється енергія, то утворюються стійкі негативно заряджені йони, а якщо енергія вбирається, то утворюються нестійкі негативно заряджені йони.

Енергетичний ефект приєднання електрона до нейтрального атома, молекули або радикалу з перетворенням на негативно заряджений йон називають *спорідненістю до електрона* і позначають літерою *A* (кДж/моль або еВ/атом).

Спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома та його хімічних властивостей. Спорідненість до електрона атомів деяких елементів наведено в табл. 8. З даних табл. 8 випливає, що найбільшу спорідненість до електрона мають *p*-елементи VII групи (F, Cl, Br, I), а найменші та навіть від'ємні значення спорідненості до електрона мають атоми з конфігураціями s^2 - (He, Be, Mg), s^2p^6 - (Ne,) або атоми з наполовину заповненими *p*-підрівнями (N).

Спорідненість до електрона атомів металів близька до нуля, тобто приєднання електронів до їх атомів енергетично не вигідне; спорідненість до електрона атомів неметалів має додатне значення, тобто цей процес енергетично вигідний.

Величина спорідненості атома до електрона може бути кількісною характеристикою окисної активності елемента.

Електронегативність. Для характеристики відносної здатності атомів певної сполуки набувати негативного заряду (відтягувати на себе електронну густину порівняно з атомами інших елементів тієї самої сполуки) користуються величиною електронегативності. За Р. Маллікеном, чисельно електронегативність *X* атома дорівнює півсумі його енергії іонізації *I* і спорідненості до електрона *A*:

$$X = 1/2 (I + A).$$

Оскільки значення спорідненості до електрона мають досить незручні чисельні значення та невелику точність для більшості елементів, на практиці використовують відносні значення електронегативності.

Значення електронегативності за Л. Полінгом (електронегативність Флуору прийнята такою, що дорівнює 4), з яких випливає, що в межах пе-

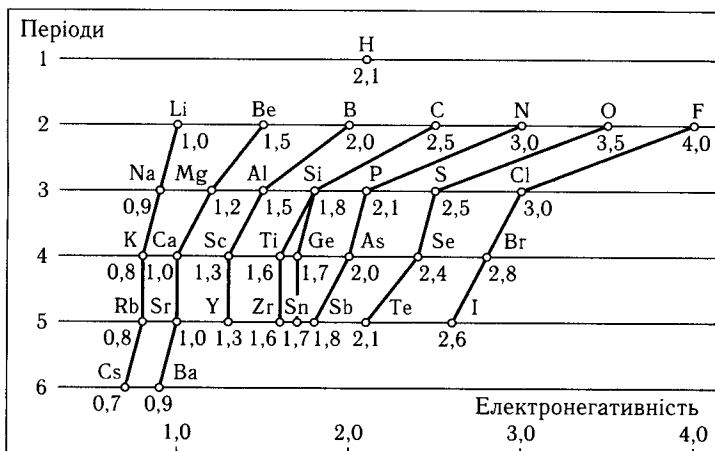


Рис. 14. Значення електронегативності за Л. Полінгом

ріодів електронегативність елементів збільшується, а в межах підгрупи — зменшується (рис. 14). Найменші значення електронегативності мають *s*-елементи I групи, а найбільші — *p*-елементи VII групи.

Величина електронегативності характеризує здатність атомів до притягання електронів, тобто до поляризації ковалентних зв'язків. Що більша різниця між електронегативностями двох атомів, то більший ступінь йонізації утворюваного між ними зв'язку — перетягування спільних електронів до найбільш електронегативного атома.

§ 32. ОСНОВНІ ПАРАМЕТРИ МОЛЕКУЛИ

Кожна молекула — це просторово впорядкована сукупність атомів, тобто атоми розміщені в просторі у певному порядку та на певних відстанях один від одного.

Уявлення про будову речовини можна мати на основі вивчення її фізичних і хімічних властивостей. Зокрема, за допомогою фізичних методів дослідження визначають основні параметри молекул — між'ядерні відстані, енергію зв'язку, валентні кути і геометрію молекул.

Експериментально встановлено, що в трьохатомній молекулі води атоми гідрогену знаходяться на однакових відстанях від атома кисню (рис. 15, а). Між'ядерні відстані між хімічно зв'язаними атомами називають *довжиною зв'язку*. У молекулі води довжина зв'язку O—H дорівнює 0,096 нм. Кут між уявними лініями, які проходять крізь ядра хімічно зв'язаних атомів, називають *валентним*. У молекулі води він дорівнює 104,5°.

Зауважимо, що молекули й атоми в молекулах постійно рухаються. Оскільки атоми в молекулах зв'язані між собою, то їхній рух характери-

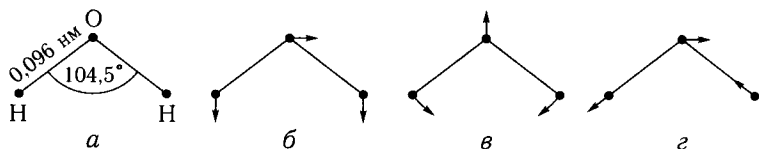


Рис. 15. Просторове розміщення (а) і форми коливання атомів (б, в, г) у молекулі води

зується коливанням або обертанням навколо певних положень рівноваги. Коливання атомів у молекулі має складну форму. Під формою коливання розуміють зміщення атомів та амплітуди цих зміщень. На рис. 15, б, в, г стрілками показано напрями зміщень атомів та їх амплітуди в молекулі води. Під час коливання атоми зміщуються з рівноважних положень. Тому молекули не можна розглядати як жорсткі утворення з незмінними відстанями між атомами. Наведена на рис. 15, а графічна формула води показує лише взаємне розміщення атомів у стані рівноваги.

Мірою міцності зв'язку між атомами в молекулі є кількість енергії, яку потрібно затратити, щоб розірвати зв'язок. Для двохатомних молекул енергія зв'язку дорівнює величині енергії дисоціації молекул на атоми. Для багатоатомних молекул користуються величиною середньої енергії хімічного зв'язку. Так, для молекул на зразок AB_n середня енергія зв'язку E_{AB} дорівнює $1/n$ частині енергії дисоціації $\Delta H_{\text{дис}}$ сполуки на атоми ($AB_n = A + nB$; $E_{AB} = \Delta H_{\text{дис}}/n$).

Між однаковими атомами можуть утворюватися одинарні та кратні зв'язки (подвійні, потрійні), наприклад: H_3C-CH_3 (зв'язок C—C одинарний), $H_2C=CH_2$ (зв'язок C=C подвійний), $HC\equiv CH$ (зв'язок C≡C потрійний). Збільшення кратності зв'язку між однаковими атомами підвищує енергію зв'язку між ними, але це підвищення не пропорційне збільшенню числа зв'язків.

Довжина й енергія зв'язку, валентні кути, а також експериментально визначені оптичні, магнітні, електричні та інші властивості речовини безпосередньо залежать від характеру розподілу електронної густини в молекулі й зумовлюють її геометрію.

Висновки щодо будови речовини можна зробити лише після порівняння даних, здобутих фізичними і хімічними методами. Квантово-механічна теорія хімічного зв'язку узагальнює сукупність експериментальних даних про будову речовини.

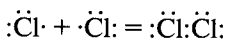
§ 33. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Природа ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок здійснюється тоді, коли взаємодіють атоми з однаковими або близькими значеннями електронегативності, тобто ковалентний зв'язок утворюють атоми з однаковою хімічною природою або якщо вони близькі за хімічними властивостями.

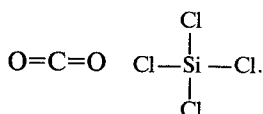
Ковалентний зв'язок виникає також під час утворення багатоатомних сполук, наприклад координаційних.

Після відкриття електрона було багато спроб розробити електронну теорію хімічного зв'язку. Найвдалішими були праці Дж. Льюїса, який у 1916 р. запропонував розглядати утворення хімічного зв'язку (ковалентного) як наслідок того, що пара електронів стає спільною для двох атомів.

Для утворення спільних пар електронів кожний атом дає однакову кількість електронів. При цьому кожний атом намагається оточити себе октетом, або дублетом електронів, характерним для зовнішнього енергетичного рівня атомів — благородних газів. Наприклад, взаємодію атомів хлору, що містять на зовнішньому енергетичному рівні по сім електронів, у молекулі хлору схематично можна подати так:



Кожний атом Хлору має по три пари електронів та по одному неспареному електрону. Утворення хімічного зв'язку відбувається завдяки неспареним електронам. Спільні пари електронів позначають рискою, наприклад Cl—Cl. Ковалентний зв'язок утворюється у процесі сполучення різних атомів. Наприклад, у молекулах CO₂, і SiCl₄ графічно це можна зобразити так:



Такі погляди Дж. Льюїса на хімічний зв'язок пояснювали механізм утворення значної кількості хімічних сполук, мали велике значення для розвитку теорії хімічного зв'язку. Проте природу хімічного зв'язку вона пояснити не могла, оскільки уявлення про хвильові властивості електронів виникли значно пізніше.

З розвитком квантової механіки було встановлено, що природа ковалентного зв'язку полягає в особливій квантово-механічній взаємодії електронів, яка зумовлює з'єднання атомів.

У 1927 р. німецькі фізики В. Гайтлер і Ф. Лондон на підставі наближеного розв'язку рівняння Шредінгера довели, що під час зближення двох атомів, спіни електронів яких спрямовані паралельно, збільшується сила їх відштовхування. Під час зближення атомів із протилежно спрямованими спінами збільшується сила притягання, але лише у разі зближення до певної відстані, після чого настає відштовхування ядер.

Як приклад розглянемо взаємодію двох атомів гідрогену з утворенням молекули, що має чотири частинки — два ядра і два електрони. У процесі взаємодії двох атомів гідрогену змінюються енергія системи та густина електронних хмар.

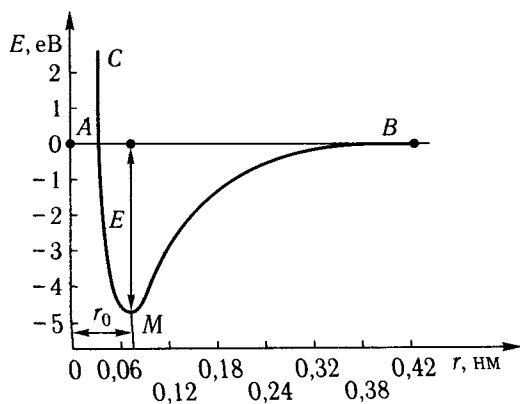
Хімічний зв'язок утворюється тоді, коли зближення атомів супроводжується зменшенням повної енергії системи (суми кінетичної і потен-

ціальної енергій). Відомо, що кінетична енергія системи залежить від швидкості руху тіл, з яких вона складається, та їхньої маси. Потенціальна енергія залежить від взаємного розміщення тіл, що взаємодіють у системі, і від сил, які діють між ними. Атоми в молекулах безперервно рухаються, тому енергія молекули складається з кінетичної енергії ядер атомів та електронів і потенціальної енергії, яка відповідає за взаємодію між електронами і ядрами. Маса ядра атома набагато більша, ніж маса електрона. Навіть найлегше ядро в атомі гідрогену приблизно у 1840 разів важче за електрон. Завдяки такій різниці в масах електрони в молекулах рухаються набагато швидше, ніж ядра. Це дає змогу з певним наближенням, яке називають *адіабатичним*, розраховувати енергію молекули, вважаючи, що ядра атомів перебувають у стані спокою і розміщені на певних відстанях одне від одного; кінетичну енергію руху ядер при цьому не враховують.

Отже, енергія молекули складається з кінетичної енергії електронів і потенціальної енергії електронів і ядер, що взаємодіють між собою. Для характеристики енергії систем застосовують так звані «*потенціальні криві*».

Зміну внутрішньої енергії в системі з двох атомів гідрогену залежно від відстані між ядрами зображено на рис. 16. Характер цієї потенціальної кривої пояснюється тим, що при зближенні атомів гідрогену (*A* і *B*) виникають такі види взаємодії: відштовхування між ядрами та електронами різних атомів і притягання кожного електрона до двох ядер. Спочатку при зближенні атомів гідрогену між ними переважають сили притягання, внаслідок чого спостерігається поступове зниження енергії системи (частина кривої від *B* до *M*). Мінімум енергії (енергія зв'язку) відповідає такому стану системи, коли сили притягання і відштовхування зрівноважені. Після цього сили відштовхування переважають, що призводить до різкого збільшення енергії системи (частина кривої від *M* до *C*). Значення r_0 відповідає довжині зв'язку і дорівнює для молекули водню 0,074 нм; енергія зв'язку становить 4,5 еВ.

Утворення молекули водню супроводиться крім зміни енергії системи зміною густини електронних хмар. Якщо при сполученні двох атомів



гідрогену, в яких максимальна густина електронних хмар у *1s*-стані зосереджена на відстані 0,053 нм від ядра, електронні хмари двох атомів взаємно не проникають одна в одну, то довжина зв'язку має дорівнювати $0,053 \cdot 2 = 0,106$ нм. Насправді довжина зв'язку в молекулі водню дорівнює 0,074 нм. Це свідчить про те,

Рис. 16. Зміна енергії системи з двох атомів гідрогену залежно від відстані між ядрами

Рис. 17. Перекривання електронних хмар атомів гідрогену в молекулі H_2

що при утворенні ковалентного зв'язку відбувається перекривання електронних хмар атомів гідрогену (рис. 17), тобто в молекулі водню змінюється густина електронних хмар порівняно з густиною електронної хмари ізоляованого атома Гідрогену.

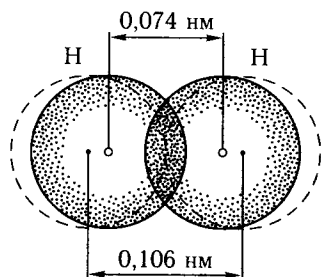
Отже, описати хімічний зв'язок у речовині означає встановити, як саме розподіляється електронна густина. Проте для цього слід розв'язати рівняння Шредінгера, яке має розв'язок для йона H_2^+ , тобто для системи з двох протонів та одного електрона. Для систем з двома і більшим числом електронів застосовують наближені методи обчислення хвильової функції або наближено визначають розподіл електронної густини в молекулі. Найпоширенішими є два методи: метод валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО). У розвитку першого методу особлива заслуга належить В. Гайтлеру і Ф. Лондону, Дж. Слетеру і Л. Полінгу, у розвитку другого методу — Р. Маллікену і Ф. Гунду.

Основне положення, на якому ґрунтуються методи валентних зв'язків і молекулярних орбіталей, полягає в тому, що багатоелектронна хвильова функція для молекули утворюється з одноелектронних функцій (кожна електронна функція описує відповідний електрон молекули). У цих методах використовуються різні підходи для побудови вихідної хвильової функції та різні уявлення про електронну будову молекули.

Метод валентних зв'язків ґрунтується на положенні, що кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою електронних пар, тобто хімічний зв'язок, локалізований між двома атомами, — двоелектронний і двоцентровий; він утворюється внаслідок перекривання атомних електронних хмар (див. рис. 17). У місці перекривання електронних хмар, тобто у просторі між атомами, електронна густина максимальна, тобто ймовірність перебування електронів у просторі між ядрами більша, ніж у інших місцях молекули. Завдяки цьому зростають сили притягання між позитивним зарядом ядра і негативними зарядами електронів, що зумовлює утворення молекули.

У методі молекулярних орбіталей молекула розглядається як єдине ціле, де кожний електрон рухається в полі інших електронів і ядер. Стан молекули описується сукупністю електронних молекулярних орбіталей.

Метод валентних зв'язків дає більш наочне уявлення про будову молекул, характерні особливості ковалентного зв'язку (насиченість, напрямленість і полярність), тому його переважно застосовують для якісного розв'язування питань хімічного зв'язку.

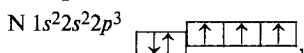


§ 34. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

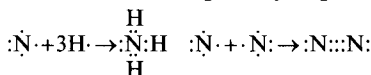
Розглянемо особливості ковалентного зв'язку з погляду методу валентних зв'язків.

Валентність. *Валентністю елементів* називають здатність їхніх атомів з'єднуватися з атомами інших елементів. За одиницю кількісної характеристики валентності елементів прийнято валентність Гідрогену. Тому валентність хімічного елемента визначають як число, яке показує, скільки атомів Гідрогену може приєднати один атом певного елемента або замінити їх у сполуках. Таку валентність називають *стехіометричною*. Проте визначення поняття стехіометричної валентності не дає чіткого розуміння природи валентності.

З погляду методу валентних зв'язків чисельне значення валентності відповідає числу ковалентних зв'язків, що утворює атом. Оскільки в утворенні ковалентних зв'язків за В. Гайтлером і Ф. Лондоном беруть участь одноелектронні хмари, то валентність атома елемента визначається числом неспарених електронів. Наприклад, в основному стані атом Нітрогену має три неспарених електрони



які можуть брати участь в утворенні ковалентних зв'язків. Наприклад, у молекулах NH_3 , N_2 ковалентність Нітрогену дорівнює трьом:

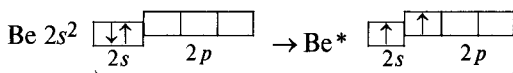


Під час хімічних реакцій атоми можуть переходити у збуджений стан. При цьому двоелектронні хмари розпадаються на одноелектронні, тобто електрони розпаровуються. Процес розпаровування електронів потребує витрати енергії. Під час утворення хімічного зв'язку неспареними електронами виділяється енергія. Для того щоб хімічний зв'язок був стійким, потрібно, щоб витрата енергії на розпаровування електронів була меншою, ніж енергія, яка виділяється у процесі утворення хімічного зв'язку.

Розглянемо основний і збуджений стани деяких елементів другого і третього періодів періодичної системи.

Атом Літію в основному стані має один неспарений електрон $2s^1$, який може утворювати одну зв'язувальну електронну пару з атомом іншого елемента. Літій виступає як одноковалентний елемент і це збігається з номером групи, в якій він розміщений.

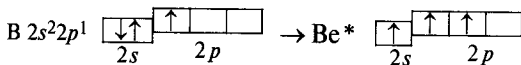
Берилій в основному стані не має неспарених електронів. Проте відомі сполуки, в яких він виявляє валентність, що дорівнює двом. Це пояснюється тим, що атом Берилію переходить у збуджений стан Be^* :



Енергія збудження атома Берилію під час переходу із стану $2s^2$ у стан $2s^1 2p^1$ становить 356 кДж/моль.

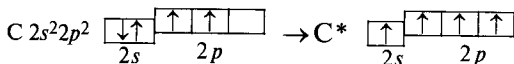
Утворення одного хімічного зв'язку супроводжується виділенням енергії (464 кДж/моль). Отже, у процесі утворення двох хімічних зв'язків виділяється значно більше енергії, ніж її витрачається на збудження атома.

Збудження атома Бору під час переходу із стану $2s^2 2p^1$ у стан $2s^1 2p^2$



також потребує витрати невеликої кількості енергії, оскільки відбувається переміщення електрона з одного підрівня на інший у межах одного квантового рівня. У збудженому стані атом Бору має три неспарених електрони, здатних утворювати три ковалентні зв'язки.

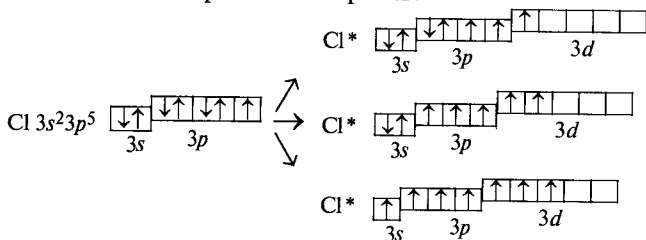
Карбон в основному стані має два неспарених електрони. У сполуках Карбон, як відомо, чотиривалентний. Збудження атома Карбону під час переходу із стану $2s^2 2p^2$ у стан $2s^1 2p^3$



потребує витрати енергії 405,7 кДж/моль. Енергія, що виділяється у процесі утворення кожного зв'язку С—Н у вуглеводнях, становить 415,5 кДж/моль, тобто при утворенні двох додаткових (порівняно з основним станом) ковалентних зв'язків виділяється енергії на 425,7 кДж/моль більше, ніж її потрібно на збудження атома.

Збудження атомів Нітрогену ($2s^2 2p^3$), Оксигену ($2s^2 2p^4$) і Флуору ($2s^2 2p^5$) у межах другого квантового рівня не може привести до збільшення числа неспарених електронів. Збудження електронів у цих атомах пов'язане з їх переходом на наступний квантовий рівень і потребує значної енергії, яка не компенсується виділенням енергії завдяки утворенню додаткових зв'язків. Тому завдяки неспареним електронам атом Нітрогену може утворити не більш ніж три ковалентні зв'язки, атом Оксигену — два і атом Флуору — лише один.

Атоми елементів третього періоду на зовнішньому енергетичному рівні мають вакантний d -підрівень, на який у разі збудження можуть переходити s - і p -електрони зовнішнього рівня. При цьому з'являється додаткова можливість збільшення числа неспарених електронів. Так, атом Хлору в основному стані має один неспарений електрон і при витраті енергії може бути переведений у збуджений стан, який характеризується наявністю трьох, п'яти і семи неспарених електронів:

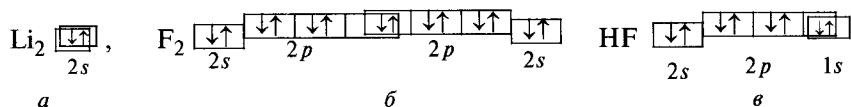


Тому атом Хлору може брати участь в утворенні не лише одного, а й трьох, п'яти і семи ковалентних зв'язків, виявляючи при цьому ковалентність, що дорівнює 1, 3, 5 і 7. Стани елементів третього періоду Сульфуру $S^*(3s^1 3p^3 3d^2)$ і Фосфору $P^*(3s^1 3p^3 3d^1)$ відповідають максимальному значенню ковалентності цих елементів.

Отже, в утворенні ковалентного зв'язку можуть брати участь неспарені електрони незбудженого і збудженого атомів. Проте це не вичерпує валентні можливості атома.

§ 35. МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

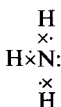
У молекулах H_2 , Li_2 , Na_2 зв'язки утворюються завдяки неспареним s -електронам їхніх атомів (*a*), в молекулах F_2 і Cl_2 — завдяки неспареним p -електронам (*b*), у молекулах HF і HCl — s -електронам атомів Гідрогену і p -електронам атомів галогенів (*в*):



Особливістю утворення сполук за таким механізмом є насиченість, яка показує, що атом утворює не будь-яке, а обмежене число зв'язків. Це число залежить, зокрема, від кількості неспарених електронів. За принципом насиченості, наприклад, атом нітрогену, маючи три неспарених електрони, з атомом гідрогену, який має один неспарений електрон, може утворити лише одну стійку сполуку NH_3 , а не NH_2 або NH . Однак є молекули, які містять непарне число електронів, наприклад NO , NO_2 , ClO_2 тощо. Всі вони характеризуються підвищеною реакційною здатністю.

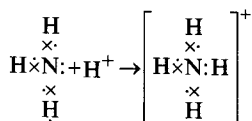
У багатьох випадках ковалентні зв'язки утворюються не внаслідок спарювання електронів різних атомів, а завдяки спареній електронній парі, яка є на зовнішньому енергетичному рівні певного атома.

Розглянемо електронну структуру молекули амоніаку, позначивши точками електрони, які належали атому нітрогену, а хрестиками — атомам гідрогену:



У цій молекулі з восьми зовнішніх електронів атома нітрогену шість утворюють три ковалентні зв'язки і є загальними для атомів нітрогену і гідрогену. Проте два електрони належать лише атому нітрогену і їх називають *неподіленою електронною парою*. Така пара електронів також може брати участь в утворенні ковалентного зв'язку з іншими атомами, якщо ос-

танні мають на зовнішньому енергетичному рівні вільну орбіталь. Так, вільну $1s$ -орбіталь має, наприклад, йон гідрогену H^+ . Тому у разі взаємодії молекули амоніаку з гідроген-йоном між ними утворюється ковалентний зв'язок завдяки неподіленій електронній парі атома нітрогену та вільної орбіталі гідроген-йона. При цьому утворюється йон амонію NH_4^+ :



Такий механізм утворення ковалентного зв'язку називають *донорно-акцепторним*. Атом, що віддає свою неподілену електронну пару для утворення зв'язку (атом нітрогену), називають *донором*, а атом, що має вільну вакантну орбіталь і приєднує електронну пару, — *акцептором* (йон гідрогену).

Завдяки донорно-акцепторному механізму збільшуються валентні можливості атомів. Наприклад, у молекулі NH_3 нітроген тривалентний, а в йоні NH_4^+ — чотиривалентний. Це означає, що валентність елемента визначається не лише числом неспарених електронів, як уже зазначалося, а й наявністю неподілених електронних пар і вільних орбіталей на валентному енергетичному рівні.

Отже, валентність (ковалентність) елемента визначається числом орбіталей, які використовуються під час утворення хімічного зв'язку (метод ВЗ).

Атоми, що мають зовнішні s - і p -орбіталі, не можуть бути більш ніж чотиривалентними. Валентність більша ніж чотири може виявлятися лише за наявності зовнішніх d - або f -орбіталей. Тому стійкий валентний стан атомів більший, ніж чотири властивий для елементів, розміщених у III—VII періодах.

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку має особливо велике значення під час утворення координаційних сполук, в яких акцептором здебільшого є йони металів (Zn^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} тощо) з вакантними орбіталями. Як акцептори можуть бути неметали, наприклад бор у сполуці $H[BF_4]$ або силіцій у сполуці $H_2[SiF_6]$. Донорами електронів можуть бути нейтральні молекули (H_2O , NH_3) або негативно заряджені йони (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} тощо).

§ 36. НАПРЯМЛЕНІСТЬ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Відповідно до методу ВЗ хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриванням s -, p -, d - і f -орбіталей, які (крім s -орбіталі) мають напрямленість у просторі. Тому хімічний зв'язок, який утворюється за їх участю, має в просторі певну напрямленість. Оскільки електронні орбіталі мають різну форму (див. § 19), то їх взаємне перекривання може здійснюватися

різними способами. Залежно від способу перекривання електронних орбіталей розрізняють (сигма) σ -, (пі) π - і (дельта) δ -зв'язки (рис. 18).

Сигма-зв'язок (σ -зв'язок) здійснюється при перекриванні електронних орбіталей вздовж лінії, що з'єднує два ядра. Він може утворюватися завдяки двом s -електронам, одного s - та одного p -електрона, двох p - та двох d -електронів, а також s - і d -, p - і d -, p - і f -електронів.

Сигма-зв'язок характеризується однією областю перекривання електронних орбіталей. Він завжди одинарний, тобто утворюється завдяки одній електронній парі (рис. 19).

Пі-зв'язок (π -зв'язок) виникає у процесі перекривання електронних орбіталей по обидва боки від лінії, що з'єднує ядра атомів. Цей зв'язок може утворитися при взаємодії двох електронних орбіталей з двома областями перекривання завдяки двом p - та двом d -орбіталям. Пі-зв'язок, наприклад, є в молекулі азоту. Розміщення у просторі p -орбіталей у двох атомах нітрогену зображено на рис. 20, *а*. В молекулі азоту p_x -орбіталі утворюють один σ -зв'язок (див. рис. 20, *б*). При утворенні зв'язку p_z -орбіталями (див. рис. 20, *в*) і p_y -орбіталями виникають π -зв'язки. Отже, в молекулі азоту з трьох зв'язків один — σ -зв'язок, а два інші — π -зв'язки. Хімічний зв'язок, утворений більше ніж однією електронною парою, називають *кратним*. Підвищення кратності зв'язку зумовлює зміцнення міжатомного зв'язку і зменшення між'ядерної відстані (довжини зв'язку). Наприклад, енергія дисоціації молекул флуору F_2 та азоту N_2 відповідно дорівнює 159 і 946 кДж/моль. У молекулах C_2H_6 (H_3C-CH_3), C_2H_4 ($H_2C=CH_2$) і C_2H_2 ($HC\equiv CH$) відстань між ядрами атомів карбону з підвищенням кратності зв'язку зменшується і відповідно дорівнює 0,1543; 0,1353 і 0,1205 нм.

Дельта-зв'язок (δ -зв'язок) зумовлений перекриванням усіх чотирьох пелюсток d -електронних орбіталей, розміщених у паралельних площинах.

Хімічний зв'язок утворюється тоді, коли орбіталі, які перекриваються, мають однакову симетрію відносно лінії

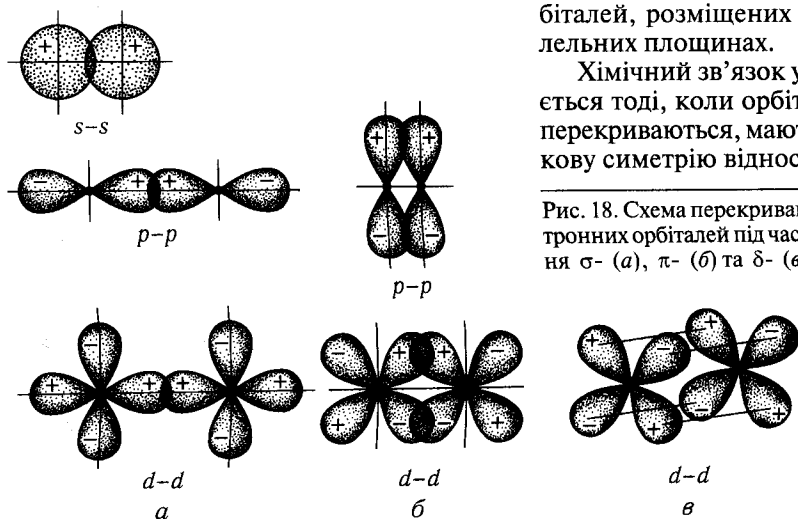


Рис. 18. Схема перекривання електронних орбіталей під час утворення σ - (*а*), π - (*б*) та δ - (*в*) зв'язків

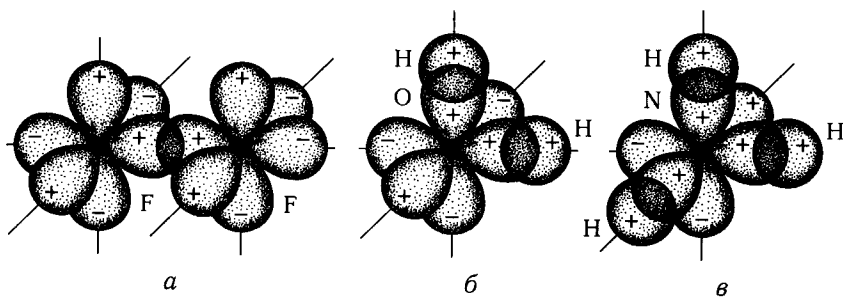


Рис. 19. Схема перекривання електронних орбіталей у молекулах флуору (а), води (б) та амоніаку (в)

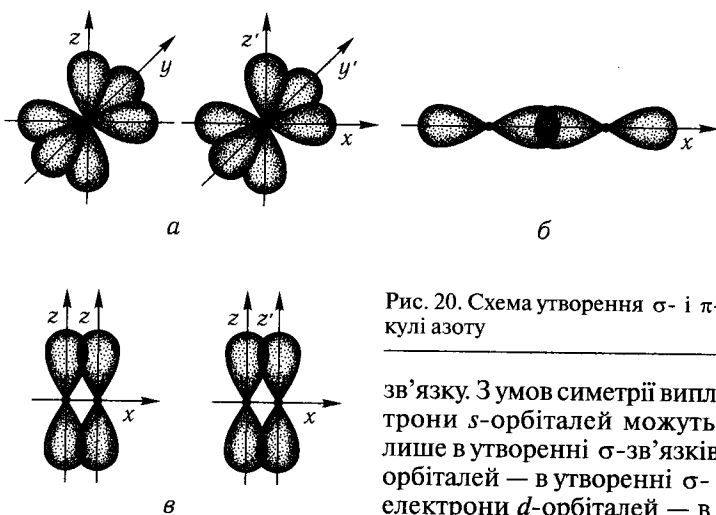


Рис. 20. Схема утворення σ - і π - зв'язків у молекулі азоту

зв'язку. З умов симетрії випливає, що електрони s -орбіталей можуть брати участь лише в утворенні σ -зв'язків, електрони p -орбіталей — в утворенні σ - і π -зв'язків, а електрони d -орбіталей — в утворенні σ -, π - і δ -зв'язків. Способи перекривання f -орбіталей різноманітніші.

У разі утворення хімічного зв'язку хвильові функції частин орбіталей, які перекриваються, мають бути з однаковим знаком.

§ 37. ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ. ПРОСТОРОВА КОНФІГУРАЦІЯ МОЛЕКУЛ

Важливою характеристикою молекули є її геометрична конфігурація, яка визначається взаємним розміщенням у просторі атомних орбіталей, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Для пояснення геометричної конфігурації молекул за методом валентних зв'язків використовують уявлення про гібридизацію атомних орбіталей.

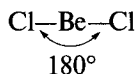
Як уже зазначалося, атоми деяких хімічних елементів у збудженому стані містять неспарені електрони на різних орбіталях. Наприклад, збуджені атоми берилію Be^* , бору B^* і карбону C^* мають відповідно такі електронні конфігурації: $2s^1 2p^1$, $2s^1 2p^2$, $2s^1 2p^3$. Можна було б очікувати, що в молекулі $BeCl_2$ (BCl_3 , CCl_4) зв'язки за міцністю нерівноцінні, оскільки один із них утворився за участю s -електронів, а інші — за участю p -електронів атомів берилію, бору і карбону. При цьому зв'язки p -орбіталей центральних атомів мають бути міцнішими, ніж зв'язки s -орбіталей, оскільки p -орбіталі мають сприятливіші умови для перекривання.

Дослід показує, що, незважаючи на різні форми вихідних валентних орбіталей, утворені за їх участю зв'язки — рівноцінні. Дж. Слейтер і Л. Полінг пояснили це явище гібридизацією валентних орбіталей, яка полягає в тому, що орбіталі з різною симетрією, які не дуже відрізняються за енергією, утворюють гібридизовані орбіталі та є результатом змішування вихідних атомних орбіталей. Під час гібридизації початкові форма та енергія орбіталей взаємно змінюються й утворюються нові орбіталі, але вже однакової форми і з однаковою енергією. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу орбіталей, які беруть участь у гібридизації. Гібридизовані орбіталі більш витягнуті в напрямі утворення хімічних зв'язків і зумовлюють краще перекривання електронних орбіталей. Тому хімічний зв'язок, що утворюється за участю електрона гібридизованої орбіталі, міцніший, ніж утворений за допомогою електронів окремих вихідних орбіталей.

Отже, гібридизація пов'язана з енергетичним вирашем унаслідок утворення міцніших зв'язків і більш симетричного розподілу електронної густини в молекулі.

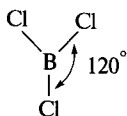
Тип гібридизації визначається типом і кількістю орбіталей, що беруть участь у гібридизації. Якщо гібридизовані орбіталі утворюють одна s - та одна p -орбіталь, то йдеться про sp -гібридизацію й sp -гібридизовані орбіталі, а якщо одна s - і три p -орбіталі, то йдеться про sp^3 -гібридизацію та sp^3 -гібридизовані зв'язки і т. д.

sp -Гібридизація. У разі комбінації однієї s - та однієї p -орбіталі утворюються дві sp -гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180° (рис. 21, *a*). Зв'язки, що утворюються за участю електронів цих орбіталей, також розміщуються під кутом 180° . Такий тип гібридизації спостерігається під час утворення галогенідів елементів II групи періодичної системи: $Be(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, атоми яких у валентному стані мають неспарені s - і p -електрони. Наприклад, в атома берилію sp -гібридизація орбіталей виявляється у молекулі $BeCl_2$, яка внаслідок цього має лінійну форму:



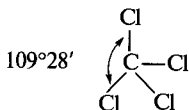
У молекулах елементів інших груп, наприклад $O=C=O$ і $H-C\equiv C-H$, σ -зв'язки утворені sp -гібридизованими орбіталями атома карбону.

sp^2 -Гібридизація. Комбінація однієї s - та двох p -орбіталей зумовлює утворення sp^2 -гібридизованих зв'язків, розміщених під кутом 120° (див. рис. 21, б). Під таким самим кутом розміщуються і зв'язки, утворені електронами цих орбіталей. Такий тип гібридизації характерний для молекул елементів III групи періодичної системи, атоми яких у збудженому стані мають електронні структури ns^1np^2 , що утворюють гібридизовані зв'язки. Молекули BF_3 , BCl_3 , AlF_3 , $AlCl_3$ — це сполуки, які містять sp^2 -гібридизовані зв'язки. Наприклад, молекула BCl_3 внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атома бору має форму плоского трикутника:



В атомів елементів III групи періодичної системи sp^2 -гібридизовані орбіталі утворюються, якщо валентна s -орбіталь атома не заповнена електронною парою, і цей атом утворює три σ -зв'язки. Молекули з sp^2 -гібридизацією утворюють також елементи інших груп.

sp^3 -Гібридизація. Комбінація чотирьох орбіталей — однієї s - і трьох p -орбіталей — зумовлює sp^3 -гібридизацію, за якої чотири гібридизовані орбіталі симетрично зорієнтовані в просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^\circ 28'$ (див. рис. 21, в). Тетраедричне розміщення зв'язків і форма тетраедра характерні для багатьох сполук чотиривалентного карбону ($C^* 2s^1 2p^3$), наприклад у молекулі CCl_4 :



Прикладами сполук елементів інших груп періодичної системи, в яких тетраедрична будова зумовлена sp^3 -гібридизацією валентних орбіталей центрального атома, є йони BeF_4^{2-} , BF_4^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

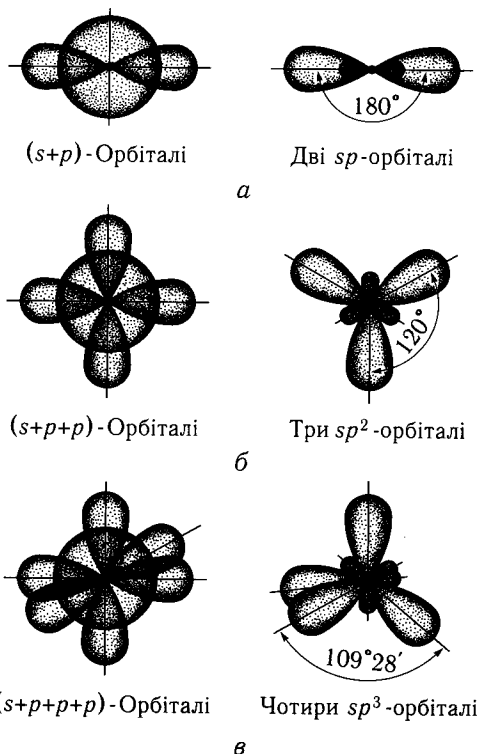


Рис. 21. Схеми гібридизації атомних орбіталей

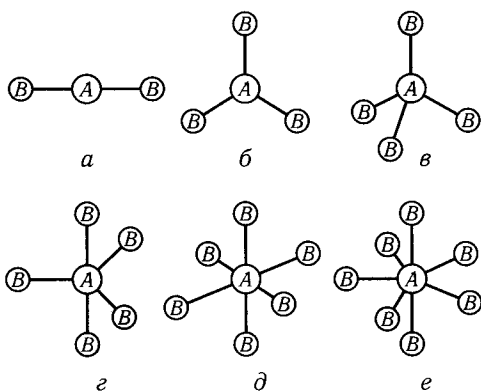


Рис. 22. Просторове розміщення зв'язків і конфігурація молекул: *a* — лінійна; *b* — трикутна; *в* — тетраедрична; *г* — тригонально-біпірамідальна; *д* — октаедрична; *е* — пентагонально-біпірамідальна

Крім розглянутих вище можливі також інші типи гібридизації валентних орбіталей і відповідні їм просторові конфігурації молекул. В елементів третього і наступних періодів в утворенні гібридизованих зв'язків можуть брати участь *d*- і *f*-орбіталі (рис. 22).

Комбінація однієї *s*-, трьох *p*- та однієї *d*-орбіталей зумовлює sp^3d -гібридизацію. Це відповідає просторовій орієнтації sp^3d -гібридизованих орбіталей до вершин тригональної біпіраміди (див. рис. 22, *г*). У разі sp^3d^2 -гібридизації шість sp^3d^2 -гібридизованих орбіталей зорієнтовані до вершин октаедра (див. рис. 22, *д*). Орієнтація семи орбіталей до вершин пентагональної біпіраміди (див. рис. 22, *е*) відповідає sp^3d^3 - або sp^3d^2f -гібридизації валентних орбіталей центрального атома молекули (комплексу).

Метод гібридизації атомних орбіталей пояснює геометричну структуру великого числа молекул, але в деяких випадках теоретичні дані дещо розходяться з експериментальними. Наприклад, для молекул CH_4 , NH_3 і H_2O характерне утворення sp^3 -гібридизованих зв'язків. Тому можна було б очікувати, що валентні кути між зв'язками у цих молекул приблизно дорівнюватимуть 109° . Експериментально встановлено, що валентні кути дорівнюють: $\angle HCH = 109^\circ 28'$; $\angle HNH = 107,3^\circ$ і $\angle HOH = 104,5^\circ$. Такі відхилення у значеннях валентних кутів у молекулах NH_3 і H_2O метод валентних зв'язків пояснює наявністю неподіленої електронної пари в атомів Нітрогену й Оксигену, що зумовлює взаємне відштовхування зв'язувальних та незв'язувальних електронних пар, які перебувають на гібридизованих орбіталах.

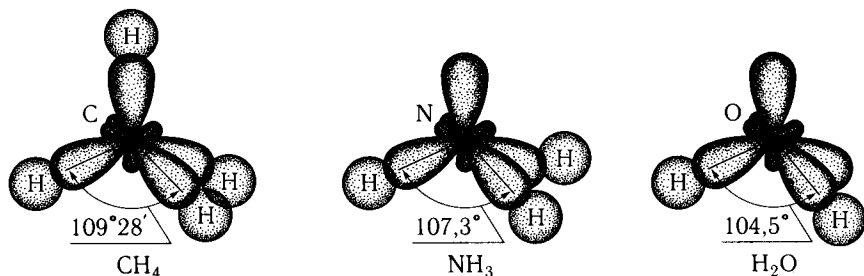
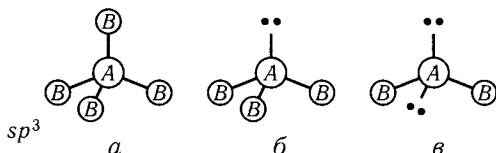


Рис. 23. Перекриття орбіталей в молекулах CH_4 , NH_3 і H_2O

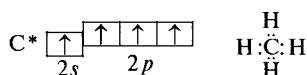
Рис. 24. Вплив незв'язувальних електронних пар центрального атома на просторову конфігурацію молекул:

a — тетраедрична; *б* — тригонально-пірамідальна; *в* — кутова форма молекули



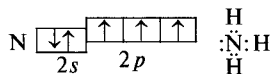
Орбіталі з неподіленими (незв'язувальними) парами електронів розміщуються близько до ядра, і тому сильно взаємно відштовхуються. Орбіталі з поділеними (зв'язувальними) парами електронів витягнуті вздовж лінії зв'язку атомів, тому вони перебувають на більшій відстані одна від одної і взаємне їх відштовхування незначне. Для двох неподілених електронних пар характерне сильніше взаємне електростатичне відштовхування, ніж між незв'язувальною і зв'язувальною електронними парами, для яких характерне більше відштовхування, ніж між двома парами зв'язувальних електронів. Виходячи із зазначеного, розглянемо будову молекул метану, амоніаку і води (рис. 23).

У атома карбону в молекулі CH_4 на чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі припадає чотири електрони атома карбону:



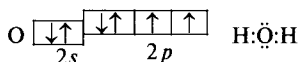
Усі вісім електронів, які займають в атомі карбону гібридизовані sp^3 -орбіталі, беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків С—Н. Це зумовлює симетричне розміщення електронних орбіталей відносно ядра атома карбону і розміщення атомів гідрогену молекули CH_4 у вершинах тетраедра з атомом карбону в центрі (рис. 24, *a*).

У атома нітрогену в молекулі NH_3 на чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі припадає п'ять електронів атома Нітрогену:



З чотирьох електронних пар, що оточують атом нітрогену, три пари беруть участь в утворенні зв'язку N—H, а одна залишається неподіленою. Тобто одна пара електронів є незв'язувальною і займає одну з sp^3 -гібридизованих орбіталей, спрямованих до вершин тетраедра. Внаслідок електростатичного відштовхування незв'язувальної електронної пари відбувається асиметричний розподіл електронної густини, що оточує атом нітрогену, і, як наслідок, зменшення валентного кута $\angle\text{HNN}$ до $107,3^\circ$. Вважають, що одна вершина тетраедра зайнята незв'язувальною електронною парою, і тому молекула NH_3 має форму тригональної піраміди (див. рис. 24, *б*).

В атома оксигену в молекулі H_2O на чотири sp^3 -гібризовані орбітали припадає шість електронів атома оксигену:



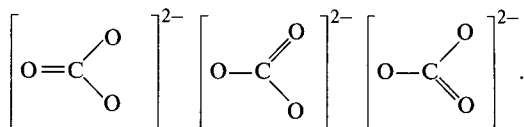
З чотирьох пар електронів, що оточують атом оксигену, лише дві пари беруть участь в утворенні зв'язку $\text{O}-\text{H}$, а дві електронні пари залишаються неподіленими, тобто належать атому оксигену. Це збільшує асиметричність розподілу електронної густини навколо атома оксигену і зменшує валентний кут порівняно з тетраедричним ($\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$). У молекулі води дві вершини тетраедра зайняті неподіленими електронними парами (див. рис. 24, в), а сама молекула має кутову форму.

Отже, число незв'язувальних електронних пар центрального атома та їх розміщення на гібризованих орбіталах впливає на геометричну конфігурацію молекул.

§ 38. НЕЛОКАЛІЗОВАНИЙ π -ЗВ'ЯЗОК

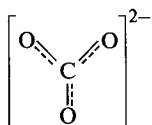
Метод валентних зв'язків виходить із положення, що хімічний зв'язок між атомами в молекулі локалізований, тобто електронна пара одночасно належить двом атомам (зв'язок двоцентровий). Проте іноді, виходячи з властивостей багатоатомних молекул, допускають, що при утворенні хімічного зв'язку електронні пари можуть розміщуватися між кількома атомами (зв'язок багатоцентровий) так, що неможливо точно визначити, яким саме атомам належать окремі пари електронів. Такі зв'язки називають *делокалізованими*. Прикладом йонів з делокалізованими зв'язками є карбонат- і нітрат-йони.

Відповідно до методу валентних зв'язків будову аніона CO_3^{2-} можна подати не однією, а трьома рівноцінними схемами:



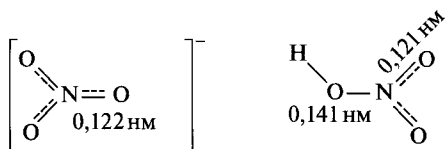
У цих схемах зв'язок $\text{C}-\text{O}$ нерівноцінний, оскільки атом карбону з одним атомом оксигену сполучений подвійним зв'язком, а з двома іншими — одинарним. Експериментально встановлено, що в карбонат-йоні всі зв'язки рівноцінні, він має форму плоского трикутника, а валентний кут дорівнює 120° . Як уже зазначалося, такий валентний кут і форма сполуки відповідають sp^2 -гібридації атомних орбіталей. Це означає, що атом карбону за рахунок sp^2 -гібризованих орбіталей утворює три σ -зв'язки, а четвертий електрон карбону утворює π -зв'язок. Щоб зв'язки були рівноцінними в карбонат-йоні, необхідна делокалізація π -зв'язку (π -електронної орбіталі), тобто делокалізація заряду між усіма атомами оксигену. Внаслідок

док делокалізації заряду збільшується стійкість системи, оскільки електронна густина (електронна пара) рівномірно розподіляється між трьома зв'язками С—О. Тому будову карбонат-йона можна розглядати як накладання трьох наведених вище валентних форм із зображенням делокалізованої π -електронної орбіталі у вигляді штрихової лінії:



Унаслідок делокалізації π -електронної орбіталі порядок зв'язку С—О становить приблизно 1 і 1/3. Довжина зв'язку $d_{\text{C—O}}$ в йоні CO_3^{2-} дорівнює 0,129 нм і є проміжною між довжиною одинарного $d_{\text{C—O}}=0,143$ нм і подвійного $d_{\text{C—O}}=0,122$ нм зв'язків.

Нітрат-йон NO_3^- , в якого всі зв'язки N—O рівноцінні ($d_{\text{NO}}=0,121$ нм), має форму плоского трикутника з валентним кутом 120° . Атом Нітрогену утворює три sp^2 -гібризовані σ -зв'язки з Оксигеном, а π -зв'язок — делокалізований. Тому будову нітрат-йона можна подати так:



Слід зазначити, що в молекулі HNO_3 один із зв'язків N—O одинарний ($d_{\text{N—O}}=0,141$ нм), а два інші — близькі до подвійних $d_{\text{N—O}}=0,121$ нм).

§ 39. ПОЛЯРНІСТЬ І ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ. ТИПИ КОВАЛЕНТНИХ МОЛЕКУЛ

Якщо молекула утворена з двох атомів з однаковими значеннями електронегативності, то електронна пара (або пари) однаковою мірою належать обом атомам, тобто електронна хмара розміщується симетрично відносно ядер атомів. Такий ковалентний зв'язок називають *гомеополярним*, або *неполярним*, а молекули з таким типом зв'язку — *неполярними*. Неполярний зв'язок виявляється в молекулах H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 тощо.

У молекулі, утвореній із двох атомів з різними значеннями електронегативності, спільна електронна пара зміщена до атома з більшою електронегативністю. Утворена при цьому електронна хмара несиметрична. Хімічний зв'язок, в якому електронна пара зміщена до одного з атомів, називають *гетерополярним*, або *полярним*, зв'язком, а відповідні молекули — *полярними*. У молекулах з полярним зв'язком атом з більшою електронегативністю набуває негативного заряду, а з меншою — позитивного. Наприк-

Таблиця 9. Ефективні заряди δ атомів у деяких сполуках

Речовина	Атом	δ	Речовина	Атом	δ
Na ₂ O	O	-0,81	NaI	Na	+0,75
MgO	Mg	+1,01	H ₂ S	S	-0,10
SiO ₂	Si	+1,97	CrCl ₃	Cr	+1,90
Al ₂ O ₃	O	-0,31	CrCl ₂	Cr	+1,20
P ₂ O ₅	O	-0,13	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,20
SO ₃	O	-0,06	KMnO ₄	Mn	+0,30
Cl ₂ O ₇	O	-0,01	KClO ₃	Cl	+0,70
NaF	Na	+0,58	CaSO ₄	S	+0,40
NaCl	Na	+0,92	Co(NO ₃) ₂	Co	+1,20
NaBr	Na	+0,83	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Fe	+1,00

лад, у молекулі хлороводню HCl електронна хмара зміщена у бік атома хлору, в зв'язку з чим середня густина негативного заряду біля цього атома більша, ніж біля атома гідрогену. Внаслідок цього в атома хлору виникає деякий надлишковий негативний заряд, який називають *ефективним зарядом* $|\delta|$, а в атома гідрогену виникає однаковий за величиною, але протилежний за знаком ефективний позитивний заряд. Наприклад, експериментально встановлено, що ефективний заряд на атомі гідрогену в молекулі HCl $\delta_{\text{H}} = +0,17$, а на атомі хлору $\delta_{\text{Cl}} = -0,17$ абсолютного заряду електрона. Значення ефективних зарядів на певних атомах у деяких сполуках подано в табл. 9.

Під час взаємодії двох атомів із досить різними значеннями електронегативності електронна пара може майже цілком зміщуватися до більш електронегативного атома. Такий зв'язок наближається до йонного. Частка P йонного зв'язку атомів A і B , що утворюють молекулу, залежить від величин відносних електронегативностей χ_A і χ_B і її визначають за формулою

$$P = 16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2.$$

Наприклад, зв'язок у молекулі HCl ($\chi_{\text{Cl}} = 3,0$; $\chi_{\text{H}} = 2,1$) на 17 % має йонний характер.

Отже, за ступенем зміщення зв'язувальної електронної хмари зв'язку у молекулі може бути неполярним, полярним і йонним. Неполярний і йонний зв'язки — це граничні випадки полярного зв'язку. Останній тип зв'язку є найбільш загальним.

Полярні молекули є *диполями*, тобто системами, в яких «центри тяжіння» позитивних зарядів ядер і негативних зарядів електронів не збігаються. Відстань між «центром тяжіння» в молекулі називають *довжиною диполя* і позначають літерою l .

Полярність молекули (або зв'язку) кількісно характеризується дипольним моментом μ , який у разі двохатомної молекули дорівнює добутку довжини диполя на величину заряду електрона:

$$\mu = el.$$

В одиницях СІ дипольний момент вимірюють у кулон-метрах (Кл · м) і він є величиною порядку 10^{-29} Кл · м. У довідковій літературі дипольний момент часто дають у дебаях (Дб): $1 \text{ Дб} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

Значення дипольних моментів ковалентних молекул знаходяться в межах 0—4,0 (табл. 10), а йонних — 4—11 Дб. Що більша довжина диполя, то більш полярною є молекула.

Значення дипольних моментів молекул визначають на основі експериментального вивчення їхньої поведінки в електричному полі. За експериментальними значеннями дипольних моментів можна обчислити ефективні заряди атомів у сполуках. Відомо, що дипольний момент гідроген-хлори дорівнює 1,03 Дб, а між'ядерна відстань Н—Сl становить 0,127 нм. Якби заряди гідрогену і хлору дорівнювали одиниці, то дипольний момент НСl становив би 6,1 Дб. Звідки можна розрахувати, що на атомі гідрогену є позитивний заряд, а на атомі хлору — негативний, який дорівнює 0,17 (1,03:6,1) заряду електрона. Знаючи величину дипольного моменту, можна обчислити довжину диполя за співвідношенням

$$l = \mu / e.$$

Експериментально встановлені значення дипольних моментів багатоатомних молекул дають змогу зробити висновки щодо їх геометричної конфігурації. При цьому слід враховувати полярність кожного окремого зв'язку, який характеризується власним дипольним моментом і розглядається як вектор. Сумарний дипольний момент молекули розраховують як векторну суму дипольних моментів зв'язків. В усіх випадках вважають, що вектор має напрямленість від позитивного до негативного заряду.

Таблиця 10. Дипольні моменти зв'язків у молекулах деяких речовин

Зв'язок	Дипольний момент зв'язку, Дб	Молекула	Дипольний момент молекули, Дб
Н—Н	0	H ₂	0
Сl—Сl	0	CH ₄	0
С—Н	0,30	CCl ₄	0
С—Сl	2,05	CO ₂	0
С—О	2,50	HCl	1,03
Н—Сl	1,03	HF	1,91
Н—F	2,10	H ₂ O	1,85
Н—О	1,51	NH ₃	1,48
Н—N	1,31	H ₂ S	0,93

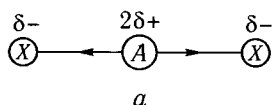
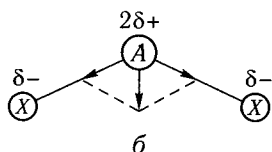
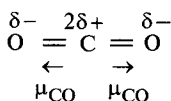


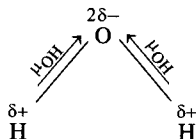
Рис. 25. Можливі структури молекули AX_2 :
 a — лінійна; b — кутова (стрілками показано вектори дипольних моментів зв'язків $A-X$ і вектор сумарного дипольного моменту — жирна стрілка)



Розглянемо, наприклад, молекулу на зразок AX_2 . Така молекула може мати лінійну або кутову будову (рис. 25). За лінійної будови молекули вектори дипольних моментів двох зв'язків $A-X$ однакові за величиною і протилежні за напрямом. При цьому сумарний дипольний момент молекули дорівнюватиме нулю, тобто молекула буде неполярною. За кутової будови молекули векторна сума (дипольний момент молекули загалом) не дорівнюватиме нулю, і тому така молекула буде полярною. Наприклад, встановлено, що дипольний момент молекули оксид(IV) карбону



дорівнює нулю, тобто вона має лінійну будову; в молекули оксиду сульфуру (IV) SO_2 дипольний момент становить $5,3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,670 Дб), що свідчить про кутову будову цієї молекули. У молекулі H_2O , яка має кутову будову, полярні зв'язки $\text{O}-\text{H}$ розміщені під кутом $104,5^\circ$, тому їх моменти не компенсуються, і молекула води полярна ($\mu = 1,85$ Дб, або $6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м):



Під дією зовнішнього електричного поля електронна хмара в молекулі зміщується у бік одного з атомів. Зміну полярності зв'язку молекули під дією електричного поля називають *поляризованістю*. Поляризованість молекули залежить від напрямленості електричного поля та поляризованості атомів, що утворюють цей зв'язок, тобто від здатності електронних хмар атомів деформуватися.

Під дією зовнішнього електричного поля неполярні молекули стають полярними, а полярні — ще більш полярними, тобто в молекулах індукується диполь, який називають *наведеним*, або *індукованим*. На відміну від постійних диполів індуковані існують лише при дії зовнішнього електричного поля.

Полярність зв'язку в молекулі може змінюватися під впливом зовнішнього електричного поля і молекул, з якими вона взаємодіє. Внаслідок поляризації зв'язку може відбуватися розрив зв'язку з переходом зв'язувальної електронної пари до одного з атомів з утворенням негативно і позитивно заряджених йонів.

§ 40. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Як уже зазначалося, метод валентних зв'язків (ВЗ) ґрунтується на положенні, що в молекулах усі ковалентні зв'язки здійснюються завдяки спільній електронній парі, тобто зв'язки двоцентрові та двоелектронні. Вважають, що електрони, що утворюють хімічний зв'язок, локалізовані між двома атомами, які під час утворення молекули значною мірою зберігають свою індивідуальність,

Метод валентних зв'язків широко використовують у хімії. Він досить наочний, дає змогу зрозуміти здатність атомів до утворення певного числа ковалентних зв'язків, пояснює напрямленість ковалентного зв'язку, структуру і властивості багатьох простих речовин і хімічних сполук.

Однак у деяких випадках метод ВЗ не може пояснити природу утворених хімічних зв'язків, властивості та будову молекул або його висновки суперечать досліду. Наприклад, метод ВЗ призводить до неправильних висновків щодо властивостей молекулярного кисню з погляду методу ВЗ молекула кисню утворюється із двох спільних електронних пар і не має неспарених електронів. Проте експериментальні дані доводять, що молекулярний кисень є парамагнітною речовиною, тобто містить неспарені електрони. Метод ВЗ не може пояснити цей факт. З погляду методу ВЗ незрозумілими є стійкість молекул і йонів із непарним числом електронів (NO , ClO_2 , H_2^+ тощо), більша міцність деяких молекулярних йонів порівняно з відповідними молекулами (енергія розриву зв'язку в молекул Флуору F_2 становить 159 кДж/моль, а в йоні F_2^+ — 318 кДж/моль; у молекулі O_2 та йоні O_2^+ енергії розриву зв'язку відповідно — 494 і 629 кДж/моль).

Основні положення методу молекулярних орбіталей (МО). Для пояснення структури і властивостей молекул широко використовують метод МО, який поширює квантово-механічні закономірності, встановлені для атома, на більш складну систему — молекулу. Метод МО розглядає молекулу як єдине ціле, як сукупність ядер і електронів, у якій електрон рухається в полі всіх інших електронів та ядер. Відповідно до методу МО всі електрони певної молекули перебувають не на атомних, а на відповідних молекулярних орбіталах. Електрони розміщуються на них згідно з принципом Паулі й правилом Гунда у міру підвищення їх енергетичного рівня.

Стан молекули описують сукупністю електронних молекулярних дво- або багатоцентрових орбіталей, кожна з яких відповідає певному набору молекулярних квантових чисел, що характеризують властивості електрона у певному енергетичному стані.

Стан електрона в молекулі визначається молекулярними квантовими числами n , l , λ і m_s , які можуть мати такі значення: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n - 1)$; $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm (n - 1)$; $m_s = -1/2, + 1/2$. Молекулярні квантові числа n і l мають ті самі особливості, що й головне та орбітальне квантові числа для атомних орбіталей. Розміщення МО відносно атомних ядер визначається квантовим числом λ . Різні МО характеризуються пев-

ними числами λ і мають свої літерні позначення: $\sigma(\lambda=0)$, $\pi(\lambda=\pm 1)$, $\delta(\lambda=\pm 2)$, $\varphi(\lambda=\pm 3)$. Кожний електрон характеризується спіновим квантовим числом m_s , яке може мати лише два значення. Тобто в молекулі на кожній молекулярній орбіталі може розміститись не більше двох електронів з антипаралельними спінами.

Молекулярні орбіталі за формою значно складніші, ніж атомні. Є кілька способів визначення виду молекулярних орбіталей на основі відомих атомних орбіталей. Найпоширенішим є спосіб побудови молекулярних орбіталей, за яким їх подають як лінійну комбінацію вихідних атомних орбіталей. Такий варіант методу МО називають *методом лінійної комбінації атомних орбіталей* або скорочено МО-ЛКАО. За цим методом проводять обчислення МО орбіталей, які використовують для утворення зв'язку. З погляду МО-ЛКАО валентними можуть бути орбіталі з неспареними та зі спареними електронами, розміщеними на зовнішньому енергетичному рівні атома.

Для утворення молекулярних орбіталей завдяки комбінуванню атомних орбіталей потрібно, щоб останні мали близькі значення енергії, значною мірою перекривалися і мали однакову симетрію відносно лінії зв'язку ядер атомів у молекулі.

Розглянемо утворення молекули водню H_2 . Хімічний зв'язок у молекулі H_2 здійснюється двома електронами. При цьому стан електрона у вихідному атомі описується хвильовою функцією ψ_1 , а стан електрона в іншому атомі — ψ_2 . Хвильові функції s -електронів двох атомів Гідрогену

залежно від їх відстані від відповідного ядра зображено на рис. 26. У молекулі H_2 стан кожного електрона описується новими хвильовими функціями.

Відповідно до методу МО-ЛКАО лінійна комбінація атомних орбіталей здійснюється двоюко: або додаванням (знаки функції однакові й додатні) або відніманням (знаки функції різні). Це можна записати так:

$$\Psi_+ = a_1\psi_1 + a_2\psi_2,$$

$$\Psi_- = a_3\psi_1 - a_4\psi_2,$$

де a_1, a_2, a_3, a_4 — коефіцієнти, які можуть мати різні значення (вони показують внесок відповідних атомних орбіталей у формування молекулярних орбіталей).

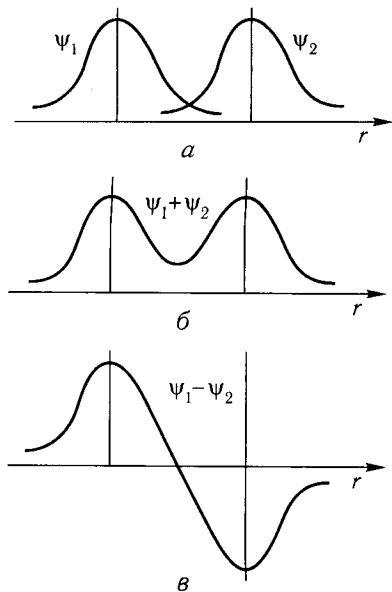


Рис. 26. Схематичне зображення утворення молекулярних хвильових функцій під час взаємодії двох атомів Гідрогену

Під час утворення молекули водню H_2 внесок атомних орбіталей однаковий, тобто $a_1 = a_2$ і $a_3 = a_4$, отже,

$$\Psi_+ = \psi_1 + \psi_2;$$

$$\Psi_- = \psi_1 - \psi_2.$$

Як впливає з рис. 26, б, додавання ψ_1 і ψ_2 зумовлює збільшення значення хвильової функції у просторі між ядрами взаємодіючих атомів і густина електронної хмари у між'ядерному просторі зростає, що зумовлює взаємне притягування атомних ядер, тобто утворення хімічного зв'язку. Тому орбіталь ψ_+ називають *зв'язувальною*, а електрони на цій орбіталі — *зв'язувальними*. Взаємодія хвильових функцій з утворенням зв'язувальної орбіталі відбувається екзотермічно — з виділенням енергії. Електрон, який перебуває на зв'язувальній МО, має меншу енергію, ніж вихідний атом гідрогену.

Якщо хвильові функції ψ_1 і ψ_2 віднімаються (див. рис. 26, в), то абсолютне значення хвильової функції у просторі між ядрами зменшується. Це означає, що під час утворення молекулярної орбіталі густина ψ_- електронної хмари у між'ядерному просторі зменшується, внаслідок чого атомні ядра притягуються не до між'ядерної області, а до периферії молекули, тобто ніби відштовхуються одне від одного. При цьому хімічний зв'язок між атомами не утворюється. Тому орбіталь називають *антизв'язувальною* (розпушувальною), а електрони на ній — *антизв'язувальними* (розпушувальними). Утворення антизв'язувальної орбіталі відбувається ендотермічно, потребує затрати енергії, а тому електрон, який перебуває на ній, характеризується більшою енергією, ніж у вихідному атомі гідрогену. Оскільки s -орбіталі гідрогену утворюють лише σ -зв'язки, то молекулярні орбіталі позначають як $\sigma^{3B} 1s$ (сигма-зв'язувальна) і $\sigma^{\text{антизв}} 1s$ (сигма-антизв'язувальна). Іноді антизв'язувальну молекулярну орбіталь позначають зірочкою $\sigma^* 1s$.

Отже, замість двох енергетично рівноцінних $1s$ -орбіталей у вихідних атомів гідрогену під час утворення молекули H_2 виникає дві енергетично нерівноцінні молекулярні орбіталі — зв'язувальна $\sigma^{3B} 1s$ і антизв'язувальна $\sigma^{\text{антизв}} 1s$ (рис. 27). Тому вихідний енергетичний рівень розщеплюється на два: один розміщений нижче, а другий — вище від вихідного.

Утворення молекулярних орбіталей з атомних зображують у вигляді енергетичної діаграми, в якій по вертикалі відкладають значення енергії. На рис. 28 подано два способи зображення енергетичних схем рівнів атомних і молекулярних орбі-

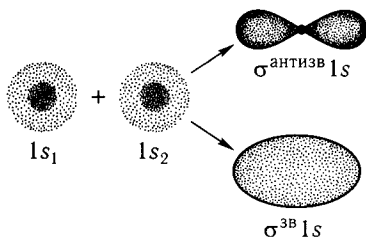


Рис. 27. Зв'язувальна і $\sigma^{3B} 1s$ і антизв'язувальна $\sigma^{\text{антизв}} 1s$ молекулярні орбіталі під час взаємодії двох атомів Гідрогену

$$\text{Порядок зв'язку} = \frac{\text{Число зв'язувальних електронів} - \text{Число антизв'язувальних електронів}}{2}$$

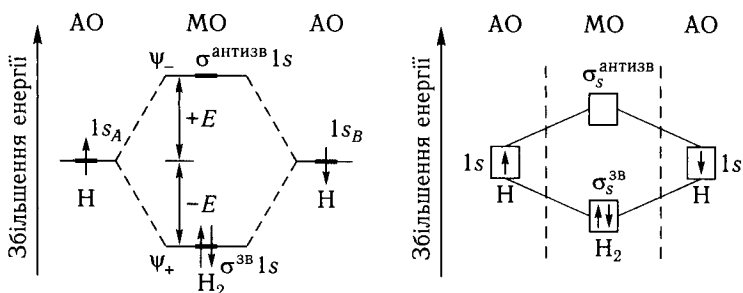
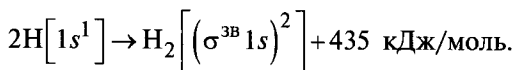


Рис. 28. Енергетичні схеми рівнів $1s$ -атомних (АО) і σ_s -молекулярних орбіталей Гідрогену

талей гідрогену. У методі МО молекулярні й атомні орбіталі зображують у вигляді рисок або енергетичної комірки. Кожна енергетична комірка або риска символізує орбіталь, що характеризується певними значеннями трьох квантових чисел. Стрілками позначають електрони.

Оскільки система з двох атомів Гідрогену має два електрони, то в молекулі H_2 вони розміщуватимуться на зв'язувальній орбіталі. За позначенням методу МО це можна записати так:



У методі МО кратність зв'язку визначають за числом зв'язувальних електронів, які беруть участь в її утворенні: два зв'язувальних електрони відповідають одинарному зв'язку, чотири — подвійному зв'язку і т. д. Наприклад, якщо в молекулі є шість зв'язувальних і два антизв'язувальних електрони, то надлишок числа зв'язувальних електронів над числом антизв'язувальних дорівнює чотирьом, що відповідає утворенню подвійного зв'язку.

За методом МО хімічний зв'язок у молекулі H_2 , утворений двома зв'язувальними електронами, слід розглядати як одинарний.

На основі методу МО стає зрозумілою стійкість йона H_2^+ . Під час його утворення з атомної $1s$ -орбіталі на молекулярну зв'язувальну σ -орбіталь переходить один електрон, який є в системі. Цей перехід супроводжується значним екзотермічним ефектом, а тому йон H_2^+ досить стійкий, незважаючи на те, що має неспарений електрон.

§ 41. ДВОХАТОМНІ ГОМОЯДЕРНІ МОЛЕКУЛИ ЕЛЕМЕНТІВ ДРУГОГО ПЕРІОДУ

У двохатомних гомоядерних молекулах елементів II періоду в утворенні МО беруть участь $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталі. Оскільки перекривання $1s$ -орбіталей порівняно з орбіталами зовнішнього енергетичного рівня незначне, участь $1s$ -електронів в утворенні зв'язку можна не враховувати.

Під час перекривання $2s$ -орбіталей утворюються дві молекулярні σ -орбіталі: $\sigma^{3B} 2s$ і $\sigma^{\text{антизв}} 2s$. У молекулі літію Li_2 два s -електрони розміщуються на зв'язувальній МО з утворенням одинарного зв'язку. В молекулі берилію Be_2 число зв'язувальних та антизв'язувальних електронів однакове (по два), тому така молекула енергетично нестійка й існувати не може.

У разі комбінації $2p_x$ -орбіталей, витягнутих уздовж осі x , утворюються молекулярні σ -орбіталі: $\sigma^{3B} 2p_x$ і $\sigma^{\text{антизв}} 2p_x$ (рис. 29). При комбінації двох $2p_z$ -орбіталей утворюються молекулярні σ -орбіталі: $\pi^{3B} p_z$ і $\pi^{\text{антизв}} 2p_z$ (рис. 30). Комбінація двох $2p_y$ -орбіталей зумовлює утворення аналогічних молекулярних π -орбіталей, але повернених на 90° відносно між'ядерної осі молекули. Оскільки енергії $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталей однакові й перекриваються аналогічним способом, то молекулярні орбіталі $\pi^{3B} 2p_y$ і $\pi^{3B} 2p_z$ мають однакові енергії і форму; те саме стосується орбіталей $\pi^{\text{антизв}} 2p_y$ і $\pi^{\text{антизв}} 2p_z$. З цього випливає, що молекулярні π -орбіталі — це двічі вироджені енергетичні рівні.

Молекулярні орбіталі двохатомних молекул елементів II періоду (Бору, Карбону, Нітрогену) за рівнем енергії, а отже, і порядком заповнення електронами розміщуються у такій послідовності:

$$\begin{aligned} \sigma^{3B} 1s < \sigma^{\text{антизв}} 1s < \sigma^{3B} 2s < \sigma^{\text{антизв}} 2s < \pi^{3B} 2p_y = \\ = \pi^{3B} 2p_z < \sigma^{3B} 2p_x < \pi^{\text{антизв}} 2p_y = \pi^{\text{антизв}} 2p_z < \sigma^{\text{антизв}} 2p_x. \end{aligned}$$

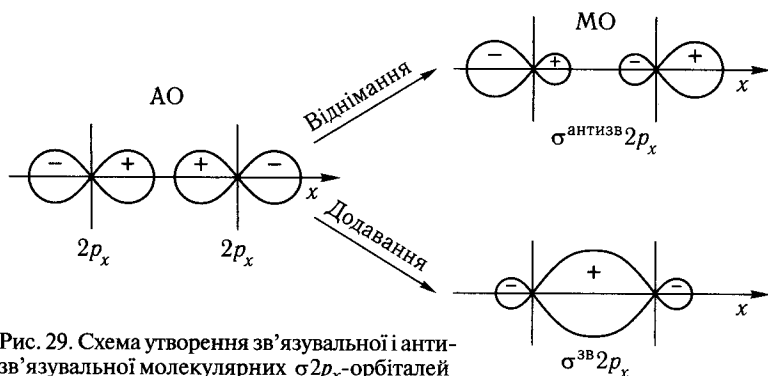


Рис. 29. Схема утворення зв'язувальної і антизв'язувальної молекулярних $\sigma 2p_x$ -орбіталей

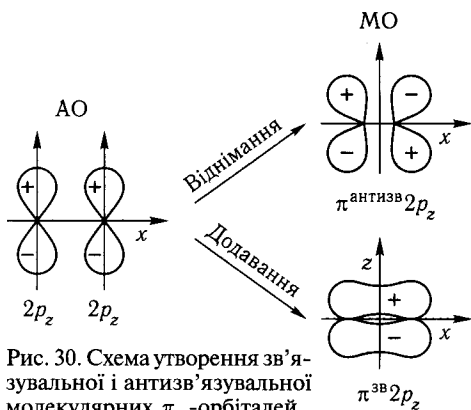


Рис. 30. Схема утворення зв'язувальної і антизв'язувальної молекулярних π_x -орбіталей

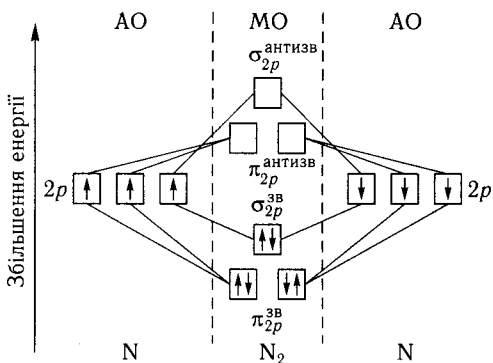


Рис. 31. Енергетична схема заповнення електронами МО у молекулі N_2

у молекулі N_2 $2s$ -електрони можна не враховувати. Шість електронів p -орбіталей розміщуються на трьох зв'язувальних молекулярних орбіталях, а всі три антизв'язувальні орбіталі не заповнені (рис. 31). Тому шість електронів, які розміщуються на зв'язувальних орбіталях, і зумовлюють хімічний зв'язок у молекулі N_2 : два з $2p$ -електронів утворюють один σ -зв'язок, а інші чотири $2p$ -електрони — два π -зв'язки.

У формулі молекули азоту $N \equiv N$ три риси означають, що різниця між числом зв'язувальних і антизв'язувальних електронів дорівнює шести (три електронні пари). Проте з цієї формули не можна зробити висновок, який зроблено внесок різних електронів у загальну енергію молекули.

У методі МО використовують такий запис електронної будови молекули, за яким перелічують молекулярні орбіталі в порядку зростання енергії вихідних атомних орбіталей (АО): спочатку записують МО, утворені з

Для молекул елементів другого періоду (Оксигену, Флуору, Неону) порядок заповнення молекулярних орбіталей дещо змінюється:

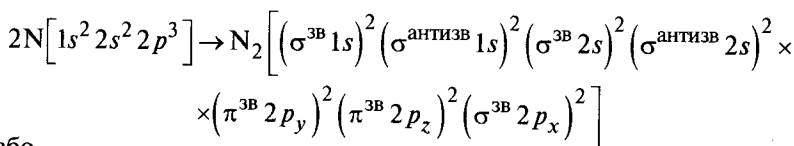
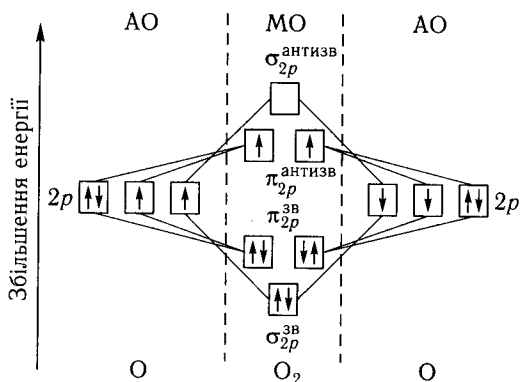
$$\begin{aligned} \sigma^{зв} 1s < \sigma^{антизв} 1s < \sigma^{зв} 2s < \\ < \sigma^{антизв} 2s < \sigma^{зв} 2p_x < \pi^{зв} 2p_y = \\ = \pi^{зв} 2p_z < \pi^{антизв} 2p_y = \\ = \pi^{антизв} 2p_z < \sigma^{антизв} 2p_x. \end{aligned}$$

Розглянемо деякі двоатомні гомоядерні молекули елементів другого періоду. В молекулі N_2 в утворенні хімічного зв'язку беруть участь по два $2s$ -і по три $2p$ -електрони від кожного атома Нітрогену. Взаємодія чотирьох $2s$ -електронів зумовлює утворення двох молекулярних $\sigma^{зв} 2s$ - і $\sigma^{антизв} 2s$ -орбіталей, на яких розміщуються по два електрони. Затрата енергії під час переходу електронів на антизв'язувальну орбіталь повністю компенсується вирашем енергії завдяки електронам, які переходять на зв'язувальну орбіталь. Тому в процесі утворення хімічного зв'язку

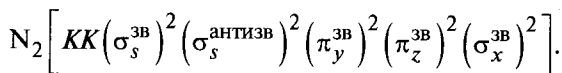
Рис. 32. Енергетична схема заповнення електронами МО у молекулі O_2

1s-АО, потім — з 2s-АО, з 2p-АО і т. д. При цьому спочатку записують зв'язувальні, а потім — антизв'язувальні молекулярні орбіталі.

Для молекули N_2 в основному (не збудженому) стані електронна конфігурація матиме такий вигляд:



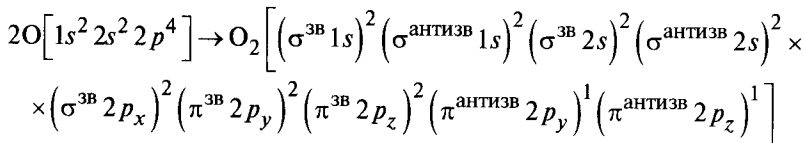
або



Літерами *KK* показано, що чотири 1s-електрони *K*-енергетичного рівня не впливають на хімічний зв'язок (два з них є зв'язувальними, а два — антизв'язувальними).

У молекулі O_2 в утворенні зв'язку між атомами беруть участь по чотири електрони від кожного атома, а всього — вісім електронів. Із них лише шість можуть розміститися на трьох зв'язувальних орбіталях, а два електрони переходять на антизв'язувальну орбіталь (рис. 32). Перехід електронів на орбіталі $\pi^{antizv} 2p$ потребує меншої витрати енергії, ніж перехід на орбіталь $\sigma^{antizv} 2p_x$. Тому електрони розміщуються на $\pi^{antizv} 2p$ -орбіталях. Оскільки є дві таких енергетично рівноцінних орбіталі ($\pi^{antizv} 2p_y$ і $\pi^{antizv} 2p_z$), то антизв'язувальні електрони, за правилом Гунда, займатимуть максимально можливе число орбіталей, тобто на кожній орбіталі перебуватиме по одному антизв'язувальному електрону з паралельними спінами. Порядок зв'язку в молекулі O_2 становить $\frac{6-2}{2} = 2$, тобто в молекулі O_2 утворюється подвійний зв'язок.

Електронну конфігурацію молекули O_2 в основному стані записують так:



або

$$O_2 \left[KK(\sigma_s^{зв})^2 (\sigma_s^{антизв})^2 (\sigma_x^{зв})^2 (\pi_y^{зв})^2 (\pi_z^{зв})^2 (\pi_y^{антизв})^1 (\pi_z^{антизв})^1 \right].$$

Утворення з атомів фтору молекули F_2 за позначеннями методу можна записати так:

$$2F [1s^2 2s^2 2p^5] \rightarrow F_2 \left[(\sigma^{зв} 1s)^2 (\sigma^{антизв} 1s)^2 (\sigma^{зв} 2s)^2 (\sigma^{антизв} 2s)^2 \times (\sigma^{зв} 2p_x)^2 (\pi^{зв} 2p_y)^2 (\pi^{зв} 2p_z)^2 (\pi^{антизв} 2p_y)^2 (\pi^{антизв} 2p_z)^2 \right],$$

або

$$F_2 \left[KK(\sigma_s^{зв})^2 (\sigma_s^{антизв})^2 (\sigma_x^{зв})^2 (\pi_y^{зв})^2 (\pi_z^{зв})^2 (\pi_y^{антизв})^2 (\pi_z^{антизв})^2 \right].$$

Із розглянутих прикладів електронної будови молекул N_2 , O_2 та F_2 випливає, що різниця між числом зв'язувальних і антизв'язувальних електронів, яка визначає стабільність молекули, максимальна в азоту (6) і зменшується під час переходу до кисню (4) і фтору (2). Це зумовлює зменшення енергії дисоціації молекул на атоми: 946 кДж/моль (N_2), 494 кДж/моль (O_2) і 159 кДж/моль (F_2). Середня енергія розриву одного зв'язку відповідно становить: 315 кДж/моль (N_2), 247 кДж/моль (O_2) і 159 кДж/моль (F_2).

§ 42. ДВОХАТОМНІ ГЕТЕРОЯДЕРНІ МОЛЕКУЛИ

Двохатомні молекули (AB), які складаються з різних елементів, також можна описати методом МО-ЛКАО. Оскільки енергії вихідних атомних орбіталей різні, то їх відносний внесок у молекулярні орбіталі також буде різний. Зв'язувальні орбіталі за енергією будуть ближчі до орбіталей більш електронегативного атома, а антизв'язувальні — до орбіталей менш електронегативного атома (рис. 33). Різниця в енергії вихідних атомних орбіталей визначає полярність зв'язку: величина a (див. рис. 33) є мірою ковалентності зв'язку, а величина b — мірою йонності.

Розглянемо розподіл електронів на молекулярних орбіталях у гетероядерній молекулі CO . В молекулі CO хімічний зв'язок зумовлюється двома

$2p$ -електронами атома карбону і чотирма електронами атома кисню (електронна конфігурація атома карбону $1s^2 2s^2 2p^2$, Оксигену $1s^2 2s^2 2p^4$). Усі шість електронів розміщуються на трьох зв'язувальних МО (рис. 34), а антизв'язувальні орбіталі залишаються незаповненими. Оскільки в мо-

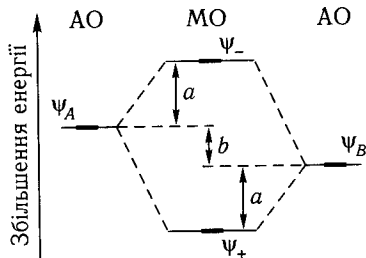
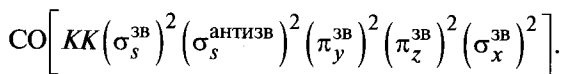
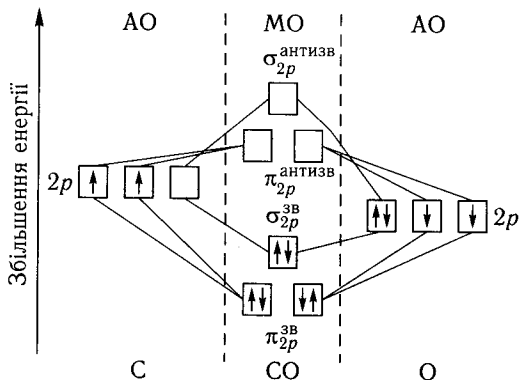


Рис. 33. Енергетична схема молекулярних орбіталей гетероядерної молекули AB

Рис. 34. Енергетична схема заповнення електронами молекулярних орбіталей в молекулі карбон(II) оксиду

лекулі CO Оксиген є більш електронегативним елементом порівняно з карбоном, зв'язувальні МО за енергією ближче розміщені до вихідної атомної орбіталі Оксигену. Електронну конфігурацію молекули CO запишемо так:



Наявність у молекулі CO шести зв'язувальних електронів без антизв'язувальних електронів, як і в молекулі N_2 , відповідає утворенню потрійного зв'язку. Однаковий характер розподілу електронів на молекулярних орбіталях у молекулах CO і N_2 зумовлює подібність їх властивостей. Так, CO, як і азот, має дуже низьку температуру топлення (плавлення) (-204°C) і кипіння ($-191,5^\circ\text{C}$); у твердому стані оксид карбону (II), як і азот, існує у вигляді двох модифікацій — кубічній і гексагональній. Подібність виявляється і в структурі спектрів CO і N_2 .

Метод молекулярних орбіталей використовують також для пояснення будови і властивостей багатоатомних молекул та комплексних сполук. Метод МО складніший і менш наочний, ніж метод ВЗ, але він лежить в основі всіх квантово-хімічних розрахунків у сучасних програмних комплексах на зразок Gaussian, HyperChem тощо, а також вважається найкращим для тлумачення хімічного зв'язку.

§ 43. ЙОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Ненапрявленість і ненасиченість йонного зв'язку. Йонні кристали. Йонний зв'язок виявляється тоді, коли електронегативності елементів різко відрізняються між собою, тобто коли взаємодіють атоми з різко відмінними хімічними властивостями.

Йонний зв'язок слід розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку, коли пара електронів, що утворює зв'язок, настільки зміщена до одного з атомів, що майже повністю належить лише цьому атому. Сполук тільки з йонним зв'язком немає. Однак у випадках, коли ефективні заряди атомів близькі до одиниці, незначний ковалентний характер зв'язку не впливає на їхні властивості, і тому такий хімічний зв'язок розглядають як йонний.

Йонний зв'язок можна пояснити з позиції електростатичної теорії хімічного зв'язку, за якою хімічна взаємодія трактується як процес утворення йонів, що електростатично взаємодіють за законом Кулона:

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2},$$

де F — сила притягання, що діє між різнойменно зарядженими йонами; q_1 і q_2 — заряди йонів; r — відстань між йонами.

Однак крім притягання різнойменно заряджених йонів один до одного діють і сили відштовхування. Сили відштовхування зумовлені тим, що у разі зближення йонів їх електронні хмари відштовхуються. Отже, різнойменні йони притягуються і зближуються на таку відстань, на якій сили притягання компенсуються дією сил відштовхування. Тому загальну енергію взаємодії двох йонів записують так:

$$U = \frac{q_1 q_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

де q_1 і q_2 — заряди йонів; r_0 — рівноважна відстань між йонами; $n = 9$.

Здатність хімічних елементів утворювати прості йони зумовлена електронною будовою атомів. Цю здатність оцінюють величиною енергії йонізації і спорідненістю атомів до електрона (див. § 31). Елементи з малою енергією йонізації (лужні, лужноземельні метали) легко утворюють катіони. Прості аніони найлегше утворюють p -елементи VII групи внаслідок їх великої спорідненості до електрона. Тому сполуки простих йонів найлегше утворюються під час взаємодії лужних або лужноземельних металів з галогенами.

Характерна ознака йонного зв'язку — його *ненасиченість* і *ненапрявленість* у просторі. Йони можна розглядати як заряджені кульки, силові

поля яких рівномірно розподіляються в усіх напрямках у просторі. Тому, наприклад, у сполуці NaCl йони натрію можуть взаємодіяти з йонами хлору в будь-якому напрямі, притягуючи певне їх число. Так само і йони хлору можуть взаємодіяти з йонами натрію.

Унаслідок ненапрявленості та ненасиченості йонного зв'язку енергетично найвигідніше, коли кожний йон оточений максимальним числом йонів з протилежним знаком. Тому з'єднання між окремими йонами не

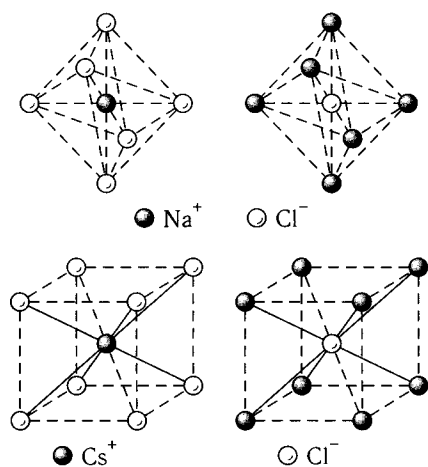


Рис. 35. Взаємна координація йонів у кристалах NaCl і CsCl

Рис. 36. Структура кристалів NaCl і CsCl

завершується утворенням певних простих молекул, а зумовлює утворення великих агрегатів — *йонних кристалів*, що складаються з великого числа йонів. Число, що показує, скільки протилежно заряджених йонів оточує певний йон у кристалі, називають *координаційним числом йона*. Кількість однаково заряджених йонів, здатних приєднуватися до протилежно зарядженого йона,

залежить від розмірів йонів і не залежить від електронної структури взаємодіючих елементів. Так, при співвідношенні йонних радіусів у межах 0,41—0,73 спостерігається октаедрична координація йонів, а при співвідношенні 0,73—1,37 — кубічна координація. Наприклад, для взаємодії йонів Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ нм}$) і Cl^- ($r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ нм}$) характерна октаедрична координація (рис. 35), оскільки співвідношення радіусів йонів дорівнює 0,54. Співвідношення радіусів йонів Cs^+ ($r_{\text{Cs}^+} = 0,165 \text{ нм}$) і Cl^- ($r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ нм}$) дорівнює 0,91, що відповідає кубічній координації. Подібною взаємною координацією йонів характеризуються відповідні кристалічні ґратки: проста кубічна хлориду натрію (координаційне число 6) і об'ємноцентрована кубічна хлориду цезію (координаційне число 8) (рис. 36).

Енергія зв'язку в кристалічній ґратці відрізняється від енергії зв'язку в молекулі. Для її обчислення потрібно знати координаційне число і просторову будову кристалів. Енергію йонного кристала обчислюють за формулою

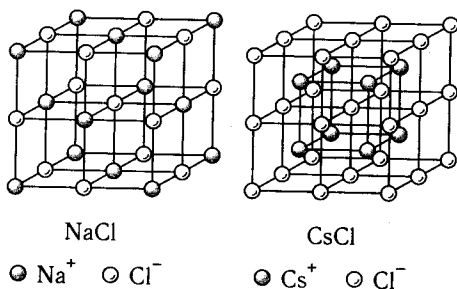
$$E = \frac{Aq_1q_2}{r} + \frac{B}{r^n}, \quad (16)$$

де E — енергія кристала, кДж/моль; A — константа, яка залежить від координаційного числа йонів (константа Маделунга); B і n — емпіричні числа, які визначають енергію відштовхування йонів; q_1 і q_2 — заряди йонів; r — відстань між йонами.

Перший член правої частини рівняння (16) відповідає енергії притягання між йонами, а другий — енергії відштовхування.

§ 44. МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Між молекулами може відбуватися як електростатична, так і донорно-акцепторна взаємодія. Сили електростатичної міжмолекулярної взаємодії, виникнення яких не супроводжується передачею атомами електронів, називають *вандербальськими силами*. Вони названі на честь голландського вченого Ван дер Ваальса, який розробив кількісну основу теорії сил міжмолекулярної взаємодії.



Електростатична міжмолекулярна взаємодія. Електростатичну взаємодію між молекулами поділяють на орієнтаційну, індукційну і дисперсійну.

Орієнтаційна (диполь-дипольна) взаємодія виявляється між полярними молекулами. Внаслідок хаотичного теплового руху молекули після зближення орієнтуються так, що різнойменно заряджені кінці їх диполів притягуються (рис. 37, а). Це відбувається доти, доки не наступить зрівноваження сил притягання і сил відштовхування. Що більш полярні молекули, то сильніше вони притягуються і тим сильніша орієнтаційна взаємодія. Нагрівання збільшує тепловий рух молекул, унаслідок чого зменшується їх орієнтація, що послаблює орієнтаційну взаємодію.

Індукційна взаємодія молекул зумовлена дією їх індуктованих диполів. Якщо трапляються полярні та неполярні молекули, то полярні молекули спричиняють поляризацію неполярних, тобто виникнення (індукцію) диполів. Молекули стають індуковано-полярними (див. рис. 37, б). Між постійним диполем полярної молекули та індуктованим диполем неполярної молекули виникає індукційна взаємодія, за якої індукований диполь збільшує дипольний момент полярної молекули. Оскільки під час індукційної взаємодії відбувається деформація неполярної молекули, цей вид взаємодії молекул іноді називають *деформаційною взаємодією*. Деформація неполярної молекули залежить від дипольного моменту полярної і поляризованості неполярної молекул.

У разі взаємодії двох полярних молекул під дією їх електричних полів у них виникають додатково індуктовані диполі. Тому загальна взаємодія складається з орієнтаційного й індукційного ефектів.

Дисперсійна взаємодія характерна для двох неполярних молекул і виявляється завдяки їх миттєвих мікродиполів (див. рис. 36, б), які виникають унаслідок руху електронів в атомах та коливань ядер. Синхронні поява та зникнення мікродиполів різних молекул супроводжуються їх притягуванням. Диполі відштовхуються без такої синхронності.

Слід зазначити, що при взаємодії молекул виявляються певною мірою всі три види вза-

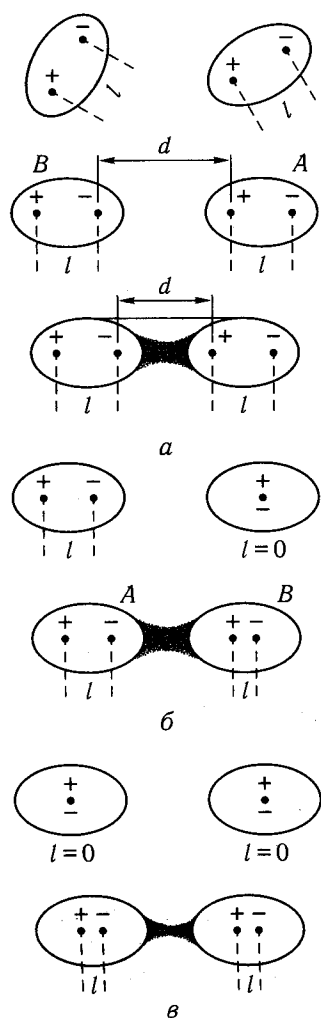


Рис. 37. Взаємодія молекул А і В:
а — орієнтаційна, б — індукційна, в — дисперсійна

ємодії і загальна енергія притягання між молекулами є сумою орієнтаційної, індукційної і дисперсійної взаємодій.

Порівняно з ковалентним зв'язком електростатична міжмолекулярна взаємодія досить слабка. Так, енергія дисоціації молекули Cl_2 на атоми становить 243 кДж/моль, а енергія сублимації кристалів Cl_2 — 25 кДж/моль.

Електростатична міжмолекулярна взаємодія відіграє важливу роль під час конденсації газів і перетворення їх на рідкі та тверді тіла, зумовлює явище адсорбції тощо.

Електростатична взаємодія між молекулами залежить насамперед від відстані між ними; на великих відстанях вона досить мала. Тому при взаємодії молекул речовин у газуватому стані вандерваальсівські сили за звичайного тиску не виявляються, а за підвищеного виявляються. В рідинах міжмолекулярні відстані значно менші порівняно з газуватим станом, тому вандерваальсівські сили виявляються більше. Міжмолекулярна взаємодія речовин у твердому агрегатному стані найбільша, а відстані між молекулами найменші.

§ 45. ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Водневий зв'язок можна пояснити здатністю атома гідрогену, сполученого з атомом сильно електронегативного хімічного елемента (F, O, N, Cl, S, B тощо), утворювати ще один хімічний зв'язок з електронегативним елементом.

Утворення водневого (гідрогенового — *hydrogen bond*) зв'язку зумовлено дуже малим розміром досить поляризованого атома гідрогену в сполуці. Під час утворення полярного ковалентного зв'язку між атомом гідрогену та атомом з високою електронегативністю електронна хмара атома гідрогену дуже зміщується до атома електронегативного елемента. Внаслідок атом електронегативного елемента набуває значного ефективного негативного заряду, а ядро атома гідрогену (протон) майже втрачає електронну хмару. Між протоном гідрогену і негативно зарядженим атомом полярно-ковалентної молекули виникає електростатична взаємодія, яка зумовлює утворення водневого зв'язку. Крім того, виникнення водневого зв'язку зумовлює також донорно-акцепторна взаємодія, оскільки атом гідрогену має частково, завдяки відтягненню до електронегативного атома, вакантну орбіталь, а атом електронегативного елемента — неподілену електронну пару.

З позиції методу валентних зв'язків ковалентний зв'язок є двоцентровим зв'язком, а водневий — трицентровим (одна електронна орбіталь водню забезпечує зв'язок між трьома атомами). У графічних формулах водневий зв'язок позначається трьома крапками.

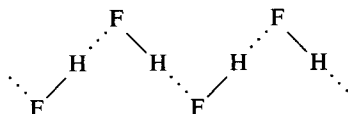
Енергія водневого зв'язку становить 8—40 кДж/моль і за міцністю дещо перевищує енергію вандерваальсівської взаємодії, але набагато менша, ніж енергія ковалентного зв'язку. Енергія водневого зв'язку зменшується зі збільшенням температури. Тому в речовин у газуватому стані водневий

зв'язок виявляється незначною мірою. Водневий зв'язок більш характерний для речовин у рідкому і твердому станах.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, утворенні кристалогідратів, електролітичній дисоціації та в хімії органічних сполук, полімерів, білків. Водневий зв'язок виявляється у неорганічних і органічних сполуках — спирти, кислоти, вуглеводи тощо.

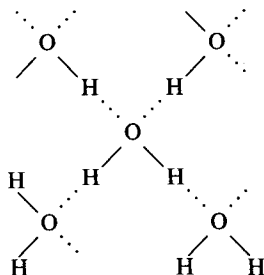
Розрізняють водневий зв'язок *міжмолекулярний, внутрішньомолекулярний і міжатомний*.

У твердому, рідкому і навіть газуватому станах молекули флуороводню асоційовані у зигзагоподібні ланцюги:



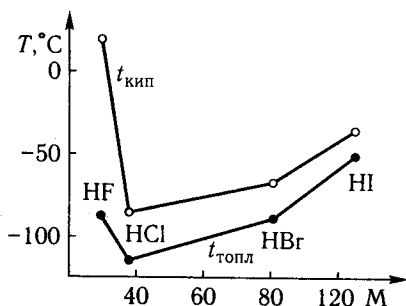
що зумовлено водневими зв'язками; кут між атомами HFH дорівнює 134° . Як показує визначення густини пари, навіть за температури, близької до кипіння, середній склад флуороводню приблизно відповідає формулі $(\text{HF})_4$. Асоціація молекул спричинює аномально високі температури топлення і кипіння флуороводню порівняно з водневими сполуками елементів головної підгрупи VII групи (рис. 38). Оскільки флуороводнева кислота на відміну від хлоро-, бромо- і йодоводневої є слабкою кислотою ($K = 7 \times 10^{-4}$), то це є результатом асоціації молекул HF у водному розчині.

Кожна молекула води може брати участь в утворенні двох водневих зв'язків; при цьому атом оксигену зв'язується з чотирма атомами гідрогену:



Унаслідок утворення водневого зв'язку молекули води асоційовані та мають ажурну просторову структуру, в якій кожний атом оксигену розміщений у центрі тетраедра, вершини якого займають атоми гідрогену. Це призводить до аномально високих температур танення льоду і кипіння води, великих значень теплоємності й теплоти випаровування. Полярний зв'язок $\text{O}-\text{H}$ у воді має енергію 457 кДж/моль , а водневий зв'язок між молекулами води дорівнює лише 42 кДж/моль .

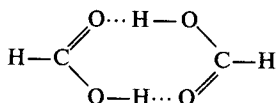
Рис. 38. Залежність температур топлення і кипіння водневих сполук елементів головної підгрупи VII групи від їх молекулярної маси



В амоніаку неподілена електронна пара нітрогену і полярність зв'язку N—H зумовлюють утворення між молекулами NH_3 водневого зв'язку. Тому амоніак досить легко зріджується і має високу температуру кипіння тощо.

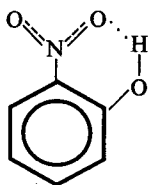
Унаслідок здатності утворювати водневі зв'язки і вступати в донорно-акцепторну взаємодію рідкі HF , H_2O , NH_3 є хорошими йонізуючими розчинниками.

Взаємодія молекул, зумовлена утворенням водневих зв'язків, не завжди приводить до утворення полімерних молекулярних агрегатів, як у молекул HF , H_2O , NH_3 . Іноді під час асоціації утворюються димерні молекули. Наприклад, мурашина кислота існує лише у вигляді димера, який зберігається навіть у парі:

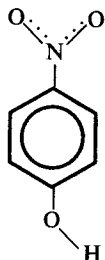


Міжмолекулярний водневий зв'язок може спричинювати утворення нових хімічних сполук. Наприклад, після охолодження амоніачного водного розчину можна виділити кристали складу $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. У цій сполуці молекули води й амоніаку об'єднуються завдяки водневим зв'язкам.

Водневий зв'язок може виникати не лише між атомами різних молекул, а й між атомами однієї молекули. Найчастіше внутрішньомолекулярний водневий зв'язок виявляється в молекулах органічних сполук, які містять у своєму складі групи OH^- , NH_2^- , NO^- тощо, наприклад, в *o*-нітрофенолі. У *n*-нітрофенолі Гідроген фенольної групи знаходиться на значній відстані від Оксигену нітрогрупи і внутрішньомолекулярний зв'язок утворитися не може, молекули *n*-нітрофенолу асоційовані за рахунок міжмолекулярного водневого зв'язку.

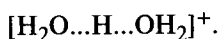


o-Нітрофенол



n-Нітрофенол

Крім міжмолекулярного і внутрішньомолекулярного є також міжатомний водневий зв'язок, наприклад у йонах $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{H}(\text{OH}_2)_2]^+$



§ 46. РОЗМІРИ АТОМІВ І ЙОНІВ

Абсолютні розміри ізольованих атомів визначити неможливо. Це пов'язано з тим, що, згідно із положеннями квантової механіки, електронні хмари атомів не мають певних меж. Теоретично електронна густина досягає нуля лише на безмежно великій відстані від ядра. Тому за справжній радіус вільного атома приймають відстань від ядра до теоретично розрахованого положення головного максимуму густини зовнішньої електронної хмари (рис. 39). Цю відстань називають *орбітальним радіусом атома*. Для кожного атома може бути лише одне значення орбітального радіуса для нормального стану і кілька значень для збуджених станів атомів. Величини орбітальних радіусів залежать від електронних конфігурацій атомів і тому періодично змінюються при зростанні порядкового номера елемента (рис. 40). Величини орбітальних радіусів атомів було визначено лише останнім часом у зв'язку зі зростаючими можливостями обчислювальної техніки.

Значно раніше склалися уявлення про ефективні атомні радіуси, які виявляються в реальних хімічних сполуках. Ефективні атомні радіуси визначають, виходячи з експериментальних даних про міжатомні відстані в кристалах чи молекулах. При цьому роблять припущення, що атоми в кристалах — це пружні кулі, які дотикаються одна до одної своїми поверхнями. Половина найкоротшої відстані між центрами сусідніх куль (між'ядерної відстані) дорівнюватиме атомному радіусу елемента.

Розрізняють *ковалентні* та *металічні* ефективні атомні радіуси. Якщо атомні радіуси визначають, виходячи з між'ядерної відстані в простій ковалентній речовині (молекулі чи кристалі), то такі ефективні радіуси

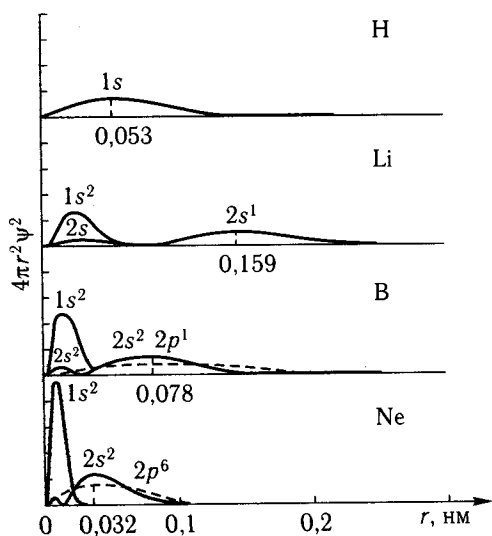


Рис. 39. Схема радіальної електронної густини та орбітальні радіуси атомів H, Li, B, Ne

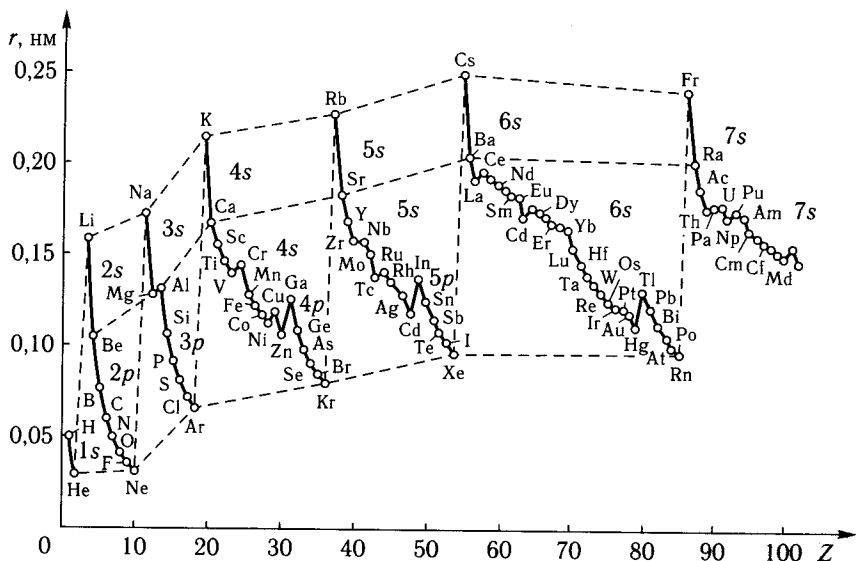


Рис. 40. Залежність орбітальних радіусів атомів від порядкового номера елемента

атомів називають *ковалентними*. Металічні ефективні атомні радіуси дорівнюють половині відстані між центрами атомів у кристалічній ґратці металів. Наприклад, між'ядерна відстань С—С в алмазі дорівнює 0,154 нм, звідси ковалентний ефективний атомний радіус карбону дорівнює $r_{\text{C}} = 0,077$ нм. Відповідно відстань Si—Si в силіції дорівнює 0,234 нм, а $r_{\text{Si}} = 0,117$ нм. Аналогічно були визначені також величини металічних ефективних атомних радіусів.

Ковалентні та металічні ефективні атомні радіуси характеризують між-атомні відстані не лише в простих, а й у складних сполуках. Так, експериментально виміряна відстань Si—C в карбіді силіцію SiC дорівнює 0,189 нм. Це значення задовільно збігається із сумою атомних радіусів карбону і силіцію (0,194 нм).

Терміни «ковалентні» та «металічні ефективні атомні радіуси» (далі просто атомні радіуси) широко використовують під час описування структури кристалів і молекул (табл. 11).

Атомні радіуси, як і орбітальні, змінюються періодично залежно від заряду ядра (рис. 41). Найбільші розміри мають атоми лужних металів. У межах одного періоду атомні радіуси зменшуються (рис. 41), що пов'язано зі збільшенням сили притягання електронів під час зростання заряду ядра. У разі переходу від одного періоду до іншого в підгрупах хімічних елементів атомні радіуси зростають зверху вниз (див. табл. 12), що зумовлено збільшенням числа енергетичних рівнів. У підгрупах *s*- і *p*-елементів атомні

Таблиця 11. Атомні радіуси деяких хімічних елементів

Хімічний елемент	Радіус r , нм	Хімічний елемент	Радіус r , нм	Хімічний елемент	Радіус r , нм
Li	0,155	Be	0,113	B	0,091
Na	0,189	Mg	0,160	Al	0,143
K	0,236	Ca	0,197	Ga	0,139
Rb	0,248	Sr	0,215	In	0,166
Cs	0,268	Ba	0,221	Tl	0,171

радіуси зростають інтенсивніше, ніж у підгрупах d -елементів. Атомні радіуси d -елементів IV—VII груп п'ятого періоду (Zr — Tc) майже не відрізняються від атомних радіусів їх аналогів шостого періоду (Hf — Re). Наприклад, $r_{Zr} = 0,160$ нм, а $r_{Hf} = 0,159$ нм. Таке аномальне зменшення розмірів атомів в елементах шостого періоду, що розміщені після лантану, зумовлено f -стисненням електронних оболонок.

У процесі приєднання або віддавання одного чи кількох електронів, атоми, перетворюючись на йони, змінюють свої розміри. Для характеристики розміру заряджених атомів у кристалічних сполуках (катионів та аніонів) застосовують поняття «йонні радіуси».

Йонні радіуси — це ефективні радіуси атомів у кристалічних сполуках з переважно йонним типом зв'язку.

Величини йонних радіусів обчислюють, виходячи з між'ядерних відстаней у йонних кристалах, припускаючи, що остання дорівнює сумі радіусів катіона та аніона. Головне ускладнення при визначенні йонних ра-

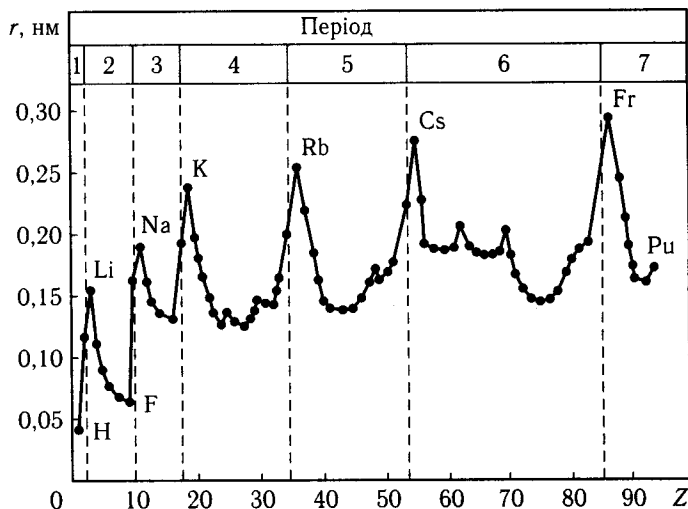


Рис. 41. Залежність радіусів атомів від порядкового номера елемента

діусів полягає в тому, що радіуси жодного аніона чи катіона заздалегідь невідомі.

Уперше систему ефективних йонних радіусів запропонував В. Гольдшмідт, який (на основі даних з молярної рефракції) прийняв, що величина радіуса аніона флуору дорівнює 0,133 нм. Цю систему ефективних йонних радіусів вдосконалив Л. Полінг ($r_{O^{2-}} = 0,140$ нм) та Н. В. Белов і Г. Б. Бокій ($r_{O^{2-}} = 0,136$ нм). Нині замість цих систем ефективних йонних радіусів застосовують більш достовірну *фізичну систему йонних радіусів* за Р. Д. Шенноном.

У фізичній системі йонних радіусів за радіус катіона (аніона) приймають відрізок на прямій, що з'єднує катіон та аніон, від центра катіона (аніона) до мінімальної електронної густини. Тобто система ефективних йонних радіусів за Р. Д. Шенноном ґрунтується на експериментальних рентгенографічних даних про розподіл електронної густини між катіоном і аніоном у структурах кристалів. У цій системі радіус аніона флуору F^- дорівнює 0,119 нм, а аніона оксигену O^{2-} — 0,126 нм. Величини йонних радіусів залежать не лише від електронної конфігурації, а й від координаційного числа йона (табл. 12). У разі збільшення координаційного числа йонні радіуси зростають. Тому при аналізі структурних даних застосовують значення йонних радіусів за одного й того самого координаційного числа (к. ч. = 6).

Йонні радіуси відрізняються від атомних радіусів. Так, радіус катіона завжди менший, ніж радіус нейтрального атома, і навпаки, радіус аніона більший, ніж радіус нейтрального атома. Наприклад, атомний радіус натрію $r_{Na} = 0,189$ нм, а йонний радіус катіона Na^+ набагато менший — $r_{Na^+} = 0,116$ нм, або атомний радіус хлору $r_{Cl} = 0,099$ нм, а $r_{Cl^-} = 0,167$ нм.

У межах одного періоду розміри атомів завжди більші, ніж розміри катіонів ($r_{H^+} = 0,090$ нм, $r_H = 0,119$ нм). У підгрупах радіуси катіонів (див. табл. 12), як і радіуси аніонів, збільшуються.

Таблиця 12. Величини йонних радіусів деяких атомів хімічних елементів за Р. Д. Шенноном

Йон	К. ч.	Радіус r_i , нм	Йон	К. ч.	Радіус r_i , нм
Li ⁺	4	0,073	Be ²⁺	3	0,030
	6	0,090		4	0,041
	8	0,106		6	0,059
Na ⁺	4	0,113	Mg ²⁺	4	0,071
	6	0,116		5	0,080
	8	0,132		6	0,086
	12	0,153		8	0,103
K ⁺	4	0,151	Ca ²⁺	6	0,114
	6	0,152		8	0,126
	12	0,178		12	0,148

Поняття йонні радіуси як характеристика розміру йонів має реальний зміст лише для найбільш електропозитивних (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) або електронегативних (F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-}) хімічних елементів.

Для інших елементів, зокрема багатовалентних, частка ковалентного зв'язку досить велика і говорити про існування в таких кристалічних структурах йонів недоречно. Тому для всіх інших хімічних елементів поняття йонний радіус характеризує розмір атома в сполуках з переважно йонним типом зв'язку.

Запитання для самоконтролю

1. Як розуміють валентність елементів із позицій атомно-молекулярної теорії та з позицій методу валентних зв'язків? Які електрони належать до валентних електронів?
2. Що таке електронегативність атомів хімічних елементів?
3. Поясніть поняття «ступінь окиснення». Яка відмінність між валентністю та ступенем окиснення?
4. Що зумовлює напрямленість ковалентного зв'язку згідно з методом валентних зв'язків?
5. Поясніть, як впливає гібридизація атомних орбіталей на просторову конфігурацію молекул.
6. Яку конфігурацію мають молекули з sp^2 - і sp^3 -гібридизацією? Наведіть приклади молекул.
7. Основні положення методу молекулярних орбіталей. Які властивості молекул пояснює метод МО?
8. Що таке водневий зв'язок?
9. Як змінюється природа хімічного зв'язку в ряду бінарних сполук елементів II періоду періодичної системи ($\text{Na} \dots \text{Cl}$) з Оксигеном?

РОЗДІЛ 5 ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

§ 47. ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ЕФЕКТ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Характерна ознака хімічних перетворень — зміна внутрішньої енергії реагуючих речовин та енергії системи загалом.

Під час хімічних реакцій відбувається перебудова електронних структур атомів, йонів і молекул, що зумовлює виділення або поглинання теплоти, світла, електричного струму та інших форм енергії. Так, згоряння багатьох речовин (вуглецю, сірки, заліза тощо) відбувається з виділенням теплоти і світла, розкладання більшості оксидів і солей (H_2O , MnO_2 , CaCO_3) — з поглинанням теплоти. Під час роботи гальванічного елемента енергія хімічної реакції перетворюється на електричну і, навпаки, під час електролізу за допомогою електричного струму можна здійснити реакцію

розкладання, наприклад води на кисень і водень. У деяких реакціях хімічна енергія перетворюється на механічну, наприклад під час вибуху артилерійського снаряда. При інших хімічних перетвореннях відбувається одночасне виділення енергії в різних формах.

Отже, всі хімічні реакції супроводжуються перетворенням хімічної енергії на інші форми енергії.

Для кількісної характеристики енергетичних ефектів хімічних реакцій різні форми енергії додають і виражають у джоулях, а цю сумарну величину називають *тепловим ефектом реакції*. Тепловий ефект реакції завжди відносять до певного числа молів реагуючих речовин або продуктів реакції, а саме, до кількості зазначеної в рівнянні реакції.

Енергетичні ефекти реакцій вивчає розділ хімії, який називають *термохімією*. У термохімії розрізняють два типи хімічних реакцій — екзотермічні й ендотермічні. Реакції, які супроводжуються виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, а реакції, які супроводжуються поглинанням теплоти, — *ендотермічними*.

Хімічні реакції можуть відбуватися за сталого тиску, наприклад у відкритій колбі, або за сталого об'єму (у закритій колбі чи автоклаві). Відповідно процеси, які відбуваються за сталого тиску, називають *ізобарними*, а ті, які відбуваються за сталого об'єму, — *ізохорними*.

Хімічні перетворення донині характеризувалися такими параметрами як температура, тиск, об'єм, енергія. У цьому розділі стан системи та енергетичні зміни, які в ній відбуваються, характеризуються такими функціями, як внутрішня енергія U та ентальпія H .

Внутрішня енергія. Ентальпія. *Внутрішня енергія* — це повна енергія системи (за винятком потенціальної і кінетичної енергій системи загалом), яка складається з енергії руху молекул, енергії міжмолекулярного зв'язку, енергії руху атомів у молекулах тощо.

Різні системи по-різному здатні обмінюватися енергією. По-різному відбувається також обмін енергією залежно від термодинамічного типу реакції.

Під час ізохорного процесу, коли система не виконує зовнішньої роботи, пов'язаної зі зміною об'єму, вся теплота, що виділяється або поглинається, зумовлює зміну внутрішньої енергії:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

У термодинаміці збільшення внутрішньої енергії вважають позитивним $[\Delta U = +(U_2 - U_1)]$, якщо $U_1 < U_2$, а зменшення — негативним $[\Delta U = -(U_2 - U_1)]$, якщо $U_2 < U_1$.

Під час ізобарного процесу крім зміни внутрішньої енергії ΔU в системі завдяки зміні об'єму виконується певна робота, яка дорівнює добутку тиску p на зміну об'єму системи ΔV :

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

Отже, для ізобарного процесу тепловий ефект реакції

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

звідси

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

приймаючи, що

$$U + pV = H,$$

маємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

де величина H — ентальпія, або *теплоємність системи*.

Позитивна величина зміни ентальпії ΔH відповідає збільшенню ентальпії, або поглинанню теплоти системою, а негативна зміна ентальпії ΔH — зменшенню ентальпії, або виділенню теплоти системою.

Отже, за ізохорного процесу тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії ΔU , а за ізобарного — зміні ентальпії системи ΔH .

Між внутрішньою енергією і ентальпією системи є зв'язок:

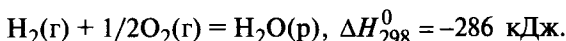
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Оскільки легше досліджувати процеси за сталого тиску, і переважна більшість хімічних реакцій відбувається саме за сталого тиску, то для характеристики енергетичних ефектів застосовують зміну ентальпії ΔH .

Термохімічні рівняння. Розглянемо зміну ентальпії ΔH , яка характеризує енергетичний ефект реакцій, для ендо- та екзотермічних процесів.

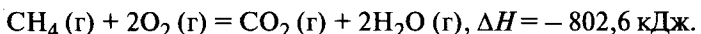
Під час *екзотермічних процесів* теплота виділяється, а *ентальпія зменшується*, тобто величина ΔH від'ємна, а під час *ендотермічних процесів*, навпаки, *ентальпія зростає*, а величина ΔH додатна. Для порівняння теплових ефектів різних процесів їх відносять до одного моля речовини і користуються стандартним тепловим ефектом. *Стандартним тепловим ефектом процесу* називають процес, який відбувається за стандартних умов ($p = 101,3$ кПа, $T = 298$ К). Стандартні теплові ефекти позначають ΔH_{298}^0 . Знак «мінус» перед зміною ентальпії означає виділення теплоти, а знак «плюс» — поглинання теплоти системою.

Термохімічними рівняннями називають таку форму запису реакцій, в яких одночасно з хімічними символами зазначений також тепловий ефект реакції, наприклад:



Оскільки ентальпія залежить від стану речовин, то в термохімічних рівняннях позначають також їх стан: г — газ, р — рідина, т — тверде тіло, к — кристал тощо. Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, але числами перед сполуками позначають не кількість молекул, а кількість молів речовини, тобто ΔH_{298}^0 відносять до пев-

ної кількості речовини. Тепловий ефект ΔH у рівнянні пишуть окремо, після коми, наприклад:



Значення величин теплових ефектів для більшості хімічних реакцій досягають десятків — сотень кілоджоулів на моль. З термохімічними рівняннями можна проводити всі операції, як з алгебраїчними, тобто віднімати і додавати одне до одного, множити або ділити члени рівняння на те саме число, міняти знаки і переводити члени з однієї частини в іншу.

§ 48. ЗАКОН ГЕССА

Закон, який є основою термохімії і термохімічних розрахунків, відкрив Г. І. Гесс у 1840 р.

Закон Гесса формулюється так: *сумарний тепловий ефект ряду послідовних хімічних реакцій дорівнює сумарному тепловому ефекту будь-якого іншого ряду реакцій з тими самими початковими і кінцевими продуктами реакції.*

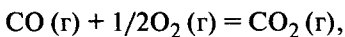
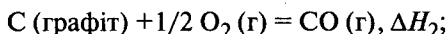
Отже, тепловий ефект реакції залежить лише від початкового та кінцевого станів системи і не залежить від проміжних стадій реакції або від способу переходу з початкового стану в кінцевий.

Закон Гесса здійснюється лише за умови сталості тиску або об'єму. Він є вираженням закону збереження енергії відносно хімічних реакцій.

Розглянемо закон Гесса на конкретному прикладі. Так, добування оксид(IV) карбону здійснюється двома різними способами: за безпосередньої взаємодії простих речовин за рівняннями



або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його згоряння (рис. 42) за рівнянням



$$\Delta H_3 = -283,1 \text{ кДж.}$$

Відповідно до закону Гесса, тепловий ефект утворення CO_2 з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO_2 через проміжну стадію CO:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

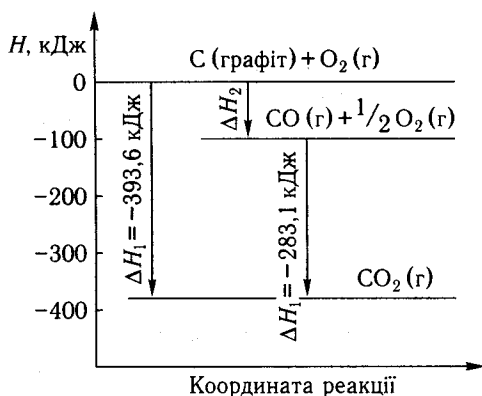


Рис. 42. Енергетична схема процесів добування оксид(IV) карбону

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти ΔH_1 і ΔH_3 , а тепловий ефект ΔH_2 виміряти неможливо, оскільки згоряння графіту до СО здійснюється дуже важко. Тому величину ΔH_2 можна розрахувати:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6 \text{ кДж} - (-283,1 \text{ кДж}) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Закон Гесса використовують для обчислення теплових ефектів реакцій, експериментально визначити які неможливо. Із закону Гесса випливає висновок, що тепловий ефект оберненої реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції з протилежним знаком:

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{обер.}}$$

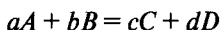
§ 49. ТЕПЛОТИ УТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Тепловий ефект реакції утворення одного моля будь-якої сполуки з простих речовин називають *теплотою (ентальпією) утворення*. Теплоти утворення простих речовин вважають такими, що дорівнюють нулю. Якщо речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль приймають теплоту утворення модифікації, стійкої за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка тощо). Для інших модифікацій простих речовин теплоти утворення відрізняються від нуля і їх називають *теплотами поліморфних перетворень*.

Теплоти утворення сполук, виміряні за стандартних умов, називають стандартними і позначають $\Delta H_{\text{утв}}^0$ ₂₉₈. Стандартні теплоти утворення деяких речовин наведено в табл. 13, з яких випливає, що теплоти утворення більшості хімічних сполук мають від'ємні значення. Для деяких сполук (оксидів нітрогену, етилену, ацетилену, бензену) вони додатні. Це означає, що вони утворюються з простих речовин із поглинанням теплоти.

Виходячи з теплот утворення, можна розрахувати тепловий ефект будь-якої хімічної реакції. Відповідно до закону Гесса, *тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції, за винятком теплот утворення вихідних речовин*.

Тобто для реакції



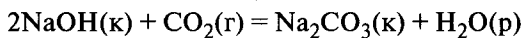
тепловий ефект ΔH

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{утв.пр}} - \sum \Delta H_{\text{утв.вих.реч}},$$

або

$$\Delta H = (d\Delta H_{\text{утв} D} + c\Delta H_{\text{утв} C}) - (a\Delta H_{\text{утв} A} + b\Delta H_{\text{утв} B}).$$

Наприклад, для взаємодії CO_2 і NaOH



Таблиця 13. Стандартні теплоти утворення ($\Delta H_{\text{утв } 298}^0$) деяких речовин

Речовина	$\Delta H_{\text{утв } 298}^0$, кДж/моль	Речовина	$\Delta H_{\text{утв } 298}^0$, кДж/моль
C (алмаз)	1,89	SO ₃ (г)	-394,9
P (червоний)	-18,4	SO ₃ (к)	-462,3
O ₃ (г)	142,3	Na ₂ O (к)	-430,5
HF (г)	-268,6	NaOH (к)	-426,8
HCl (г)	-92,0	NaF (к)	-570,3
HBr (г)	-36,0	NaCl (к)	-410,9
HI (г)	+25,9	NaBr (к)	-359,8
H ₂ O (г)	-241,8	NaI (к)	-287,9
H ₂ O (р)	-285,8	Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,0
H ₂ O (к)	-291,8	Na ₂ CO ₃ (к)	-1129,3
H ₂ S (г)	-20,15	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O (к)	-4075,6
NH ₃ (г)	-46,0	Al ₂ O ₃ (к)	-1673,6
CH ₄ (г)	-74,9	Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3435,0
C ₂ H ₄ (г)	+52,3	CuO (к)	-155,2
C ₂ H ₂ (г)	+226,8	CuSO ₄ (к)	-769,8
C ₆ H ₆ (г)	+83,3	CaO (к)	-605,1
CO (г)	-110,5	Ca(OH) ₂ , (к)	-986,2
CO ₂ (г)	-393,6	NO (г)	+90,4
SO ₂ (г)	-297,0	NO ₂ (г)	+33,5

тепловий ефект реакції можна розрахувати так:

$$\Delta H = \left(\Delta H_{\text{утв } \text{Na}_2\text{CO}_3}^0 + \Delta H_{\text{утв } \text{H}_2\text{O}} \right) - \left(2\Delta H_{\text{утв } \text{NaOH}} + \Delta H_{\text{утв } \text{CO}_2}^0 \right) =$$

$$= (-1129,3 - 285,8) - (-2 \cdot 426,6 - 393,6) = -168,3 \text{ кДж.}$$

За допомогою термохімічних розрахунків крім теплових ефектів реакцій можна визначати енергію хімічного зв'язку, енергію кристалічних ґраток, теплоту розчинення або гідратації тощо.

§ 50. ЕНЕРГІЯ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

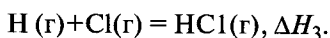
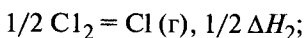
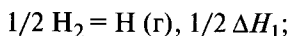
Утворення молекул простих чи складних речовин з атомів супроводжується виділенням енергії, яку називають *атомарною енергією утворення*. Вона дорівнює *енергії атомізації* (з протилежним знаком), тобто тепловому ефекту розщеплення речовини на вільні атоми. Енергію атомізації називають також *енергією дисоціації молекули*.

Для простих речовин, молекули яких складаються з двох атомів, сполучених одинарним зв'язком, енергія атомізації дорівнює енергії хімічного зв'язку

ку. Так, енергія дисоціації молекул H_2 на вільні атоми $\Delta H_{\text{дис}} = 435$ кДж/моль, звідси енергія хімічного зв'язку $H-H$ $E_{\text{зв}H-H} = 435$ кДж.

Енергія дисоціації молекул Cl_2 $\Delta H_{\text{дис}} = 243$ кДж/моль, а $E_{\text{зв}Cl-Cl} = 243$ кДж.

Аналогічно можна визначити енергію хімічного зв'язку і для інших двохатомних молекул, але слід пам'ятати, що для складних речовин енергія утворення їх з простих речовин менша, ніж енергія утворення з вільних атомів. Це пов'язано з тим, що частина енергії витрачається на розрив зв'язків у молекулах простих речовин. Вважають, що утворення молекули HCl відбувається у дві стадії (дисоціація молекул H_2 і Cl_2 на атоми та утворення молекули HCl з вільних атомів):



Якщо відома теплота утворення HCl з простих речовин:



то відповідно до закону Гесса можна записати, що

$$\Delta H_{\text{утв}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

звідки атомарна енергія утворення HCl

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{утв}} - 1/2 \Delta H_2 - 1/2 \Delta H_1 = -92 - 435/2 - 243/2 = -431 \text{ кДж},$$

а енергія хімічного зв'язку $H-Cl$

$$E_{\text{зв}HCl} = 431 \text{ кДж}.$$

Для молекул, які мають у своєму складі більш як два атоми, застосовують поняття «середня енергія хімічного зв'язку». Так, для метану CH_4 енергія одного зв'язку $C-H$

$$E_{\text{зв}C-H} = \Delta H_{\text{ат}} / 4,$$

де $\Delta H_{\text{ат}}$ — енергія атомізації метану.

Таблиця 14. Середні значення енергії хімічного зв'язку між атомами

Зв'язок	$E_{\text{зв}}$, кДж	Зв'язок	$E_{\text{зв}}$, кДж	Зв'язок	$E_{\text{зв}}$, кДж
H—H	435	Cl—Cl	243	C—Cl	326
H—F	565	Br—Br	191	C—C	356
H—Cl	431	O—H	422	C = C	828
H—Br	362	N—H	402,5	Na—Cl	408
H—I	297	C—H	401,6	K—Cl	424

Середні значення енергії хімічного зв'язку між деякими атомами наведено в табл. 14. Енергія хімічного зв'язку дає змогу порівняти міцність зв'язків одних атомів з іншими та оцінити енергію утворення молекул з вільних атомів.

НАПРЯМ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Відомо, що кожна система намагається перейти у стан з найменшим запасом енергії. Тому спонтанний перебіг будь-якого процесу має супроводжуватися зменшенням внутрішньої енергії та ентальпії системи. Отже, від'ємне значення ентальпії ΔH деякою мірою вказує на ймовірність перебігу хімічної реакції.

Проте для дійсної оцінки можливості перебігу хімічного процесу слід розглянути такі термодинамічні функції, як ентропія S та енергія Гіббса G .

§ 51. ЕНТРОПІЯ

У природі всі процеси відбуваються так, що система при цьому переходить з більш упорядкованого у менш упорядкований стан. Наприклад, якщо з'єднати наповнену газом посудину з вакуумованою посудиною, то через певний час газ рівномірно заповнить обидві посудини. При цьому система з більш упорядкованим станом переходить у менш упорядкований. Обернений перехід системи, тобто в упорядкований стан, менш ймовірний. Так, у двох посудинах, незважаючи на безперервний рух молекул газу, ймовірність такого стану, коли всі молекули одночасно перебуватимуть в одній посудині, майже дорівнює нулю. Отже, для оцінки можливості перебігу процесу певне значення матиме фактор ймовірності. В замкнених системах спонтанно можуть відбуватися такі процеси, які зменшують упорядкованість у них. Це означає, що природний перебіг будь-якого процесу — це перехід від упорядкованості до неупорядкованості. Справді, з практики відомо, що неупорядкованість встановлюється спонтанно, а для встановлення впорядкованості потрібно здійснити певну роботу.

Для кількісної оцінки відносної ймовірності двох станів системи, або для оцінки ступеня неупорядкованості, введено нову функцію — ентропію S . Основною властивістю ентропії є: у будь-якій замкненій системі, що змінює свій стан у бік рівноваги, ентропія обов'язково зростає, тобто *за будь-яких спонтанних змін в ізольованій системі ентропія завжди зростає.*

Перехід системи з більш упорядкованого у менш упорядкований стан супроводжується збільшенням ентропії. Що більша ентропія, то більш неупорядкована система. Рівноважний стан характеризується максимальною неупорядкованістю і найбільшим значенням ентропії.

Зрозуміло, що ентропія зростає під час перетворення твердих речовин у рідину, рідини в газ, а також у процесі розчинення речовин. В усіх цих випадках спостерігається зменшення порядку в розміщенні часточок си-

стеми. Навпаки, при конденсації чи кристалізації ентропія речовин зменшується.

Отже, ймовірність стану речовини (газу, рідини, кристала) можна характеризувати як певну властивість системи, яка кількісно виражається ентропією.

Ентропія пов'язана з термодинамічною ймовірністю реалізації певного стану системи рівнянням

$$S = k \ln W,$$

де k — константа Больцмана; W — термодинамічна ймовірність, або число можливих мікростанів, які можуть реалізуватися для певного макростану системи.

Ентропію S , Дж/(моль · К) відносять до певної кількості речовини і до певних умов так само, як і ентальпію. З поняття ентропія випливає, що за абсолютного нуля ентропія чистого ідеального кристала дорівнює нулю. Виходячи з цього, можна обчислити абсолютні значення ентропії за різних температур. Проте при перетвореннях різного типу важливо знати не абсолютне значення ентропії, а її зміну ΔS , яка характеризуватиме можливість перебігу процесу. Додатне значення ΔS свідчить про спонтанний перебіг процесу в системі, а від'ємне ΔS — про те, що процес може відбуватися лише з витратою певної кількості енергії.

Взагалі додатним значенням ΔS характеризуються всі процеси, що збільшують невпорядкованість у розміщенні та русі молекул і атомів. Збільшення температури й об'єму системи зумовлює збільшення ентропії. До збільшення ентропії приводить також збільшення числа частинок у системі.

Отже, ентропія є дуже важливою функцією для розуміння перебігу хімічних реакцій, що дає змогу передбачати, які процеси можуть здійснюватися спонтанно, а які — ні. Ентропія також дає змогу робити висновок про напрям можливих перетворень і контролювати їх.

§ 52. ЕНЕРГІЯ ГІББСА

З розглянутого випливає, що на перебіг хімічного процесу можуть впливати два фактори — ентальпійний і ентропійний. Спонтанному перебігу процесу сприяє зменшення ентальпії системи, тобто від'ємне значення ΔH . Для хімічних перетворень це зазвичай означає утворення складніших часточок із менш складних. Крім того, спонтанний перебіг процесу характеризується збільшенням ентропії, або додатним значенням ΔS . Позитивна величина ΔS вказує на тенденцію часточок до подрібнення. Як видно, ентальпійний і ентропійний фактори мають протилежний характер. Взагалі можливості перебігу хімічного процесу визначаються *енергією Гіббса*

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (17)$$

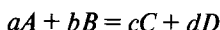
Зміна енергії Гіббса системи ΔG відповідає зміні її робоздатності. Якщо система виконує будь-яку корисну роботу A_k за сталих тиску p і температури T , то ця робота чисельно дорівнює зменшенню функції G :

$$A_k = -\Delta G.$$

Абсолютне значення енергії Гіббса G визначити неможливо.

Важливо знати не абсолютне значення, а зміну енергії Гіббса ΔG при тих чи інших хімічних перетвореннях. Для визначення ΔG , як і у разі визначення зміни ентальпії, роботу, яку виконують деякі системи, умовно приймають за нуль. Так, за нуль приймають роботу утворення молекул простих речовин H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 тощо. Корисну роботу утворення інших речовин розраховують відносно таких умов: концентрації всіх компонентів реакції (в умовах нерівноважної системи) беруть такими, що дорівнюють одиниці l моль/дм³, температуру $T = 298$ К і тиск $p = 101,3$ кПа. Таке значення енергії Гіббса називають *стандартною енергією Гіббса* ΔG_{298}^0 . Значення стандартних енергій Гіббса ΔG_{298}^0 утворення деяких речовин наведено в табл. 15.

Як і ΔH системи, ΔG не залежить від способу проведення процесу, а залежить лише від початкових і кінцевих продуктів реакції. Тому зміна енергії Гіббса для хімічної реакції



дорівнює різниці між сумою енергій Гіббса утворення $\Delta G_{\text{утв}}$ продуктів реакції і сумою енергій Гіббса утворення вихідних речовин:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{пр}}^0 - \sum \Delta G_{\text{вих.реч}}^0 = (c\Delta G_{\text{утв } C}^0 + d\Delta G_{\text{утв } D}^0) - (a\Delta G_{\text{утв } A}^0 + b\Delta G_{\text{утв } B}^0).$$

Таблиця 15. Стандартні енергії Гіббса ΔG_{298}^0 утворення речовин

Речовина	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Речовина	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
CO (г)	-137,2	SO ₂ (г)	-300,1
CO ₂ (г)	-394,1	NO ₂ (г)	+51,8
CaCO ₃ (к)	-1128,8	NaF (к)	-539,7
CaO (к)	-603,8	NaCl (р)	-392,8
Ca(OH) ₂ (к)	-1118,4	NaCl (к)	-384,5
HF (г)	-269,6	NaBr (к)	-348,9
HCl (г)	-95,0	NaI (к)	-285,3
HBr (г)	-53,5	Al ₂ O ₃ (к)	-1581
HI (г)	+1,3	TiO ₂ (к)	-888,7
H ₂ O (г)	-228,2	Ta ₂ O ₅ (к)	-1910,0
H ₂ O (р)	-237,2	P ₄ O ₁₀ (к)	-2738,0
NH ₃ (г)	-16,7		

Отже, знаючи ΔG_{298}^0 утворення речовин (див. табл. 15), можна розрахувати ΔG для будь-якої реакції.

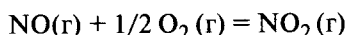
Характер зміни енергії Гіббса дає змогу зробити висновки про принципovu можливість або неможливість перебігу реакції.

Умовою принципової можливості перебігу реакції є від'ємне значення ΔG , тобто $\Delta G < 0$. Це означає, що реакція можлива і відбувається спонтанно тоді, коли під час реакції енергія Гіббса зменшується.

Якщо величина ΔG процесу додатна, тобто $\Delta G > 0$, то перебіг реакції термодинамічно неможливий, а якщо $\Delta G = 0$, система перебуває в стані хімічної рівноваги.

Зауважимо, що висновки про можливість перебігу хімічних реакцій зроблені на основі величин ΔG , обчислених за стандартних умов. Зміна температури, концентрації та інших параметрів спричинює зміну ΔG і тим самим зумовлює зміну висновків про можливість перебігу реакції. Великі додатні значення ΔG вказують на неможливість перебігу реакції за будь-яких умов. Якщо додатні значення ΔG малі (до 40 кДж/моль), то завдяки зміні концентрації реакцію можна здійснити, тобто при $\Delta G < 40$ кДж/моль процес ще можливий.

Обчислимо значення ΔG деяких реакцій, користуючись даними табл. 15. Наприклад, для реакції

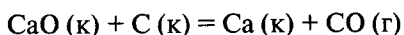


зміна енергії Гіббса

$$\Delta G = \Delta G_{\text{утв}}^0 \text{NO}_2 - \left(\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{NO} + 1/2 \Delta G_{\text{утв}}^0 \text{O}_2 \right) = 51,8 - (126,8 + 0) = -79 \text{ кДж,}$$

тобто реакція можлива і відбувається за будь-яких умов.

Для реакції

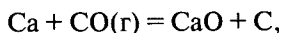


зміна енергії Гіббса

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left(\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{CO} + \Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Ca} \right) - \left(\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{CaO} + \Delta G_{\text{утв}}^0 \text{C} \right) = \\ &= (-137,2 + 0) - (603,8 + 0) = +466,6 \text{ кДж,} \end{aligned}$$

тобто $\Delta G > 0$. Отже, реакція неможлива.

Зрозуміло, що обернена реакція



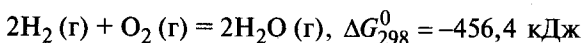
для якої $\Delta G = -466,6$ кДж, цілком можлива.

ХІМІЧНА КІНЕТИКА І РІВНОВАГА

Для правильного розуміння перебігу хімічної реакції крім енергетичних характеристик (ΔH , ΔG) слід також знати основні закономірності її перебігу за певний час, тобто мати дані про швидкість і механізм процесу.

Розділ хімії, що вивчає перебіг хімічних процесів за певний час, називають *хімічною кінетикою*.

Дослідження кінетики хімічних процесів має не лише теоретичний, а й практичний інтерес. Потреба врахування кінетичного фактора під час розгляду хімічних реакцій можна побачити на прикладі взаємодії кисню і водню. Незважаючи на те, що реакція



характеризується значним зменшенням енергії Гіббса, тобто є можливість спонтанного перебігу процесу, за звичайних умов водень і кисень між собою не реагують, а їх суміш може зберігатися будь-який час. За наявності каталізатора або під час нагрівання до $\approx 700^\circ\text{C}$ ($\Delta G_{1000}^0 = -495,3 \text{ кДж}$) суміш реагує дуже швидко, а іноді навіть із вибухом. В обох випадках енергія Гіббса системи майже однакова, але кінетичні особливості різні.

Розглядаючи питання хімічної кінетики, слід розрізняти гомогенні й гетерогенні реакції. Хімічні реакції, які відбуваються в гомогенній системі, називають *гомогенними*. Гомогенна система складається лише з однієї фази (газова фаза, рідкий розчин). Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі між речовинами, які перебувають у різних фазах (газ і рідина, кристал і рідина тощо). Якщо гомогенні реакції відбуваються в усьому об'ємі системи, то перебіг гетерогенних реакцій можливий лише на поверхні поділу фаз.

§ 53. ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Швидкість хімічних реакцій характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто число елементарних актів взаємодії або розкладання за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиницю поверхні поділу фаз (для гетерогенних реакцій).

Для гомогенних процесів, що відбуваються без зміни об'єму, швидкість хімічної реакції визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу.

Зміна концентрацій дорівнює різниці між концентрацією C_2 , що відповідає моменту часу τ_2 і початковою концентрацією C_1 в момент часу τ_1 . Тоді середня швидкість реакції

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (18)$$

Що менший проміжок часу $\Delta \tau$, то менша зміна концентрацій ΔC реакції. Відомо, що концентрації речовин у хімічному процесі змінюються

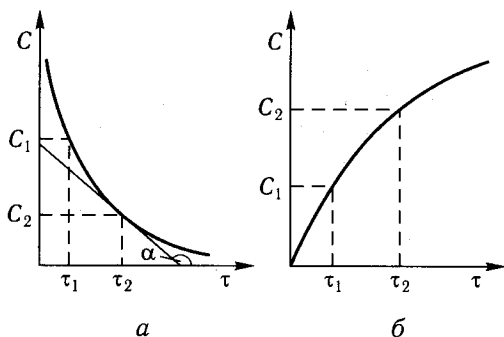


Рис. 43. Зміна концентрацій C реагуючих речовин (а) і продуктів реакції (б)

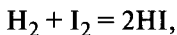
безперервно (рис. 43), тому правильніше описувати хімічний процес у певний момент часу за допомогою істинної швидкості реакції. Точним математичним виразом істинної швидкості реакції є перша похідна від концентрації за часом:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (19)$$

Оскільки швидкість хімічних реакцій завжди додатна і характеризується зміною концентрацій реагуючих речовин ($C_2 < C_1$), то величина ΔC (dC) буде від'ємна і відношення $\Delta C / \Delta \tau$ ($dC / d\tau$) у формулах (18), (19) потрібно брати зі знаком «мінус». Якщо швидкість реакції визначають за зміною концентрації одного з продуктів реакції (див. рис. 43), то величина ΔC (dC) додатна і відношення $\Delta C / \Delta \tau$ ($dC / d\tau$) у формулах (18), (19) потрібно брати зі знаком «плюс». Швидкість хімічних реакцій зазвичай вимірюють у молях на кубічний сантиметр за хвилину (у системі СІ моль \cdot м $^{-3}$ \cdot с $^{-1}$). Істинна швидкість реакцій дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу (див. рис. 43):

$$v = \operatorname{tg} \alpha.$$

Значення швидкості, розраховані за зміною концентрацій вихідних речовин або продуктів реакції, можуть бути різними, якщо всі коефіцієнти в рівнянні реакції не дорівнюють одиниці. Так, швидкість реакції



виміряна за зміною концентрації HI, вдвоє більша, ніж швидкість, виміряна за зміною концентрації водню або йоду. Справді, концентрація HI більша за концентрацію водню вдвічі, тому

$$\frac{\Delta C_{\text{H}_2}}{\Delta \tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta C_{\text{HI}}}{\Delta \tau}.$$

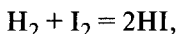
Швидкість хімічних реакцій залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрацій, температури, наявності каталізатора та деяких інших зовнішніх факторів.

§ 54. ЗАКОН ДІЇ МАС

Необхідною умовою перебігу хімічної реакції між двома речовинами є зіткнення їх молекул. Швидкість хімічної реакції залежить від числа таких зіткнень в одиниці об'єму. Ймовірність зіткнення взаємодіючих молекул для гомогенної реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин.

Отже, швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, які дорівнюють коефіцієнтам, що стоять перед формулами речовин у відповідному рівнянні реакції. Цю закономірність називають **законом дії мас** (ЗДМ), відкритого норвезькими вченими К. Гульдбергом і П. Вааге.

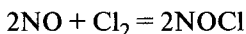
Для взаємодії двох молекул, наприклад водню і йоду



в елементарному акті якої беруть участь по одній молекулі, закон дії мас у математичній формі має такий вираз:

$$v = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2}.$$

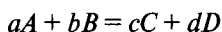
Для реакції



швидкість

$$v = -kC_{\text{NO}}^2C_{\text{Cl}_2}.$$

Для загальної реакції



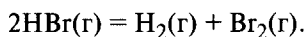
швидкість

$$v = kC_A^aC_B^b = k[A]^a[B]^b. \quad (20)$$

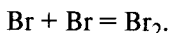
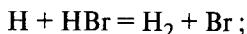
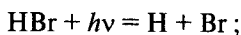
Величина k у рівнянні (20) є коефіцієнтом пропорційності між швидкістю і концентрацією і її називають *константою швидкості реакції*. Вона чисельно дорівнює швидкості реакції, якщо концентрація відповідних речовин дорівнює одиниці. Константа швидкості за сталої температури величина стала і характеризує природу реагуючих речовин.

Для більшості хімічних реакцій сумарне стехіометричне рівняння не відображає дійсного механізму процесу (проміжних стадій), а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів реакції. При цьому показники степенів у законі дії мас не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам і мають формальний характер.

Розглянемо приклад. Фотохімічне розкладання газуватого HBr відбувається за стехіометричним рівнянням



Відомо, що в механізмі цієї реакції немає стадії взаємодії двох молекул HBr. Насправді зазначена фотохімічна реакція відбувається за таким механізмом:



Отже, ніякого зв'язку між стехіометрією рівняння і механізмом реакції, як і між стехіометричними коефіцієнтами та показниками степенів у кінетичному рівнянні, взагалі немає. Збіг, який спостерігається для деяких реакцій, має випадковий характер. Перебіг більшості хімічних реакцій такий, що утворення продуктів відбувається через кілька проміжних елементарних стадій (послідовних або паралельних), які можна вважати елементарними реакціями.

Зрозуміло, що швидкість реакції, яка складається з кількох елементарних стадій, зумовлюється швидкістю перебігу повільнішої з них. Зазвичай для пояснення характеристики механізму реакції класифікують за порядком реакції та її молекулярністю.

Показник степені концентрації речовини у кінетичному рівнянні реакції є важливою характеристикою механізму процесу і її називають *порядком реакції за певною речовиною*. Суму показників степенів у рівнянні швидкості хімічної реакції (кінетичне рівняння) (20) називають *порядком хімічної реакції*. Якщо порядок реакції нульовий (швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин), то $v = \text{const}$:

$$dC_A/dt = v = -k.$$

Швидкість реакції першого порядку описують кінетичним рівнянням

$$dC_A/dt = v = -kC_A.$$

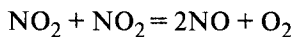
Прикладом реакцій першого порядку є розкладання нітроген(V) оксиду:



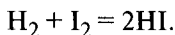
Для реакцій другого порядку кінетичне рівняння має вигляд

$$v = -kC^2; \quad v = -kC_1C_2.$$

Прикладом реакцій другого порядку є розкладання нітроген(IV) оксиду



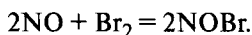
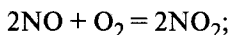
і взаємодія водню і йоду



Реакції третього порядку описують кінетичними рівняннями

$$v = -kC^3; \quad v = -kC_1^2C_2; \quad v = -kC_1C_2C_3.$$

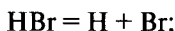
Прикладом таких реакцій є:



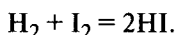
Порядок реакції, тобто сума показників степеня в кінетичному рівнянні, може бути і вищим (відомі реакції п'ятого і шостого степенів) або набувати від'ємних і дробових значень.

Для характеристики механізму реакції застосовують поняття *молекулярності реакції* — числа молекул, які беруть участь в елементарному акті взаємодії.

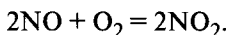
Реакцію, для перебігу якої потрібна лише одна молекула, називають *мономолекулярною реакцією*. Це реакція розкладання або перегрупування, наприклад:



Бімолекулярна реакція потребує для елементарного акту наявності двох частинок (молекул, йонів, атомів):



У тримолекулярних реакціях реагують одночасно три молекули (такі реакції трапляються дуже рідко):



Реакцій, молекулярність яких більша ніж три, не буває, оскільки одночасне зіткнення в одній точці чотирьох і більше молекул малоімовірне. Фактично всі елементарні хімічні реакції є мономолекулярними або бімолекулярними, тобто реальні хімічні реакції дуже прості, незважаючи іноді на складність сумарних стехіометричних рівнянь. Отже, сумарна форма рівняння хімічної реакції не відбиває складності та багатостадійності процесу, який може складатися з кількох елементарних реакцій різного порядку.

§ 55. ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ

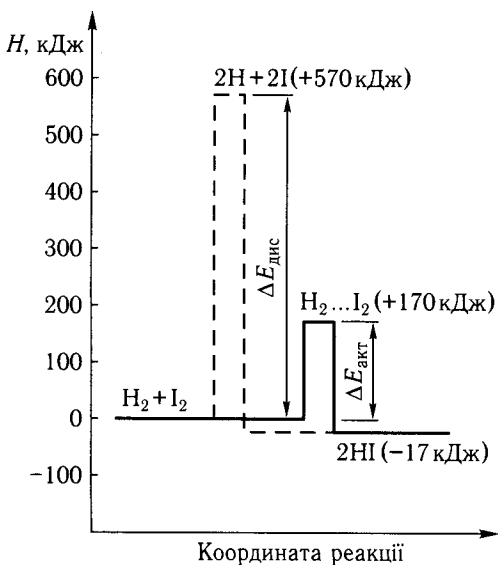
Як уже зазначалося, умовою елементарного акту взаємодії є зіткнення часточок реагуючих речовин. Проте не кожне зіткнення може спричинити хімічну взаємодію. Справді, хімічна взаємодія передбачає перерозподіл електронної густини, утворення нових хімічних зв'язків і перегрупування атомів. Отже, крім зіткнення енергія реагуючих частинок має бути більшою, ніж енергія відштовхування (енергетичний бар'єр) між їх електронними оболонками.

Унаслідок перерозподілу енергії частина молекул у системі завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією молекул. Тому вони можуть подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Такі реакційноздатні молекули називають *активними*. Різниця між середньою енергією системи та енергією, потрібною для перебігу реакції, називають *енергією активації реакції*. Вона потрібна для подолання енергетичного бар'єра.

Наявність енергетичного бар'єра призводить до того, що багато реакцій, перебіг яких цілком можливий, спонтанно не починаються. Наприклад, вугілля, деревина, нафта здатні окиснюватися і горіти на повітрі, але за звичайних умов вони не займаються. Це пов'язано з великою енергією активації відповідних реакцій окиснення. Підвищення температури збільшує кількість активних молекул, і тому дедалі більше молекул кисню, вугілля, деревини і нафти набувають необхідного запасу енергії для початку реакції. За певної температури швидкість реакції досягає відповідної величини і починається реакція горіння. Отже, під час хімічного процесу перехід системи вихідних речовин з енергетичним станом $E_{\text{вих}}$ в енергетичний стан продуктів реакції $E_{\text{пр}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, що дорівнює енергії активації системи $\Delta E_{\text{акт}}$. При цьому тепловий ефект реакції

$$\Delta H = E_{\text{пр}} - E_{\text{вих}}$$

Енергетичну схему взаємодії водню і йоду зображено на рис. 44. Характерною особливістю цієї реакції є те, що під час взаємодії активних молекул H_2 і I_2 спочатку утворюється проміжна сполука $\text{H}_2 \dots \text{I}_2$, яку називають *активованим комплексом*. Саме в цьому комплексі розриваються зв'язки $\text{H}-\text{H}$ і $\text{I}-\text{I}$ та утворюються нові зв'язки $\text{H}-\text{I}$:



Як випливає з рис. 44, енергія активації реакції $\Delta E_{\text{акт}}$ менша, ніж енергія дисоціації $\Delta E_{\text{дис}}$ вихідних молекул на вільні атоми. Отже, перебіг реакції через проміжний активований комплекс енергетично вигідніший,

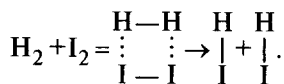


Рис. 44. Енергетична схема взаємодії водню і йоду

ніж перебіг реакції через повний розрив зв'язків вихідних молекул та утворення вільних атомів. Більшість хімічних реакцій відбувається через стадію утворення проміжних активованих комплексів, а енергія їх утворення є енергією активації реакції.

Енергія активації $\Delta E_{\text{акт}}$ — важлива характеристика хімічних перетворень. Саме енергія активації затримує або робить неможливим перебіг багатьох реакцій, які з погляду термодинаміки можуть відбуватися спонтанно. Якби енергія активації для всіх реакцій дорівнювала нулю ($\Delta E_{\text{акт}} = 0$), то в природі відбувалося б безліч хаотичних хімічних реакцій, для яких величина ΔG від'ємна. Так, вугілля і нафта під час контактування з повітрям загорілися б, азот повітря і вода утворили б розчин азотної кислоти, живі клітини зруйнувалися б унаслідок гідролізу.

Отже, існування багатьох молекул, кристалічних речовин і навіть живих клітин можливе лише тому, що процеси їх перетворення і руйнування пов'язані з подоланням значного енергетичного бар'єра.

§ 56. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ

Підвищення температури реагуючих речовин унаслідок збільшення швидкості молекул зумовлює зростання загальної енергії системи і відповідно збільшення відносного вмісту активних молекул, що рівнозначно зростанню швидкості хімічної реакції. Вплив температури та енергії активації на швидкість хімічних реакцій виражають за допомогою залежності константи швидкості реакції k від температури T й енергії активації $\Delta E_{\text{акт}}$

$$k = Ae^{-\Delta E_{\text{акт}}/RT}, \quad (21)$$

де A — множник Арреніуса, пропорційний числу зіткнення молекул.

Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л, то рівняння Арреніуса (21) дає змогу виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$v = Ae^{-\Delta E_{\text{акт}}/RT}. \quad (22)$$

Оскільки в рівнянні (22) температура входить у показник степеня, то швидкість хімічних реакцій значною мірою залежить від зміни температури.

Експериментально встановлено, що залежність швидкості хімічної реакції від температури можна виразити у вигляді емпіричного **правила Вант-Гоффа**: *підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно в 2—4 рази.*

У математичній формі правило Вант-Гоффа записують так:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\Delta t/10}, \quad (23)$$

де Δt — збільшення температури; v_1 — швидкість реакції до підвищення температури; v_2 — швидкість реакції після підвищення температури (за

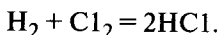
температури t_2); γ — температурний коефіцієнт швидкості реакції ($\gamma = 2 \dots 4$).

Рівняння (23) є приблизним, оскільки швидкість реакції крім температури залежить також від енергії активації $\Delta E_{\text{акт}}$, яка, у свою чергу, залежить від температури.

§ 57. ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ

Як уже зазначалося, реакції за своїм механізмом поділяють на прості та складні. *Прості реакції* відбуваються за одну елементарну стадію, яка збігається із стехіометричним рівнянням. *Складні реакції* відбуваються у кілька елементарних стадій. Особливе місце серед складних реакцій посідають ланцюгові, особливості перебігу яких не можна пояснити, виходячи з розглянутих вище кінетичних закономірностей.

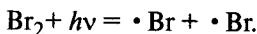
Ланцюгові реакції — це реакції, в яких один елементарний акт активації зумовлює послідовну взаємодію великої кількості реагуючих речовин. До них належать деякі реакції окиснення (горіння, вибух), полімеризації, галогенування тощо. Наприклад, до ланцюгових реакцій належать взаємодія бром у і водню, хлору і водню:



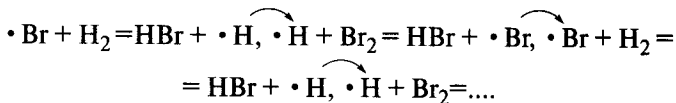
Ланцюгові реакції складаються з трьох стадій — зародження ланцюга, розвитку ланцюга та обривання ланцюга.

Зародження ланцюга пов'язане з виникненням активних центрів, що мають природу вільних радикалів, тобто атомів або груп атомів з неспареним електроном, наприклад, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{Hal}$. Активні центри виникають унаслідок дії випромінювання, радіоактивних частинок, нагрівання тощо.

Розглянемо механізм ланцюгової реакції на прикладі взаємодії бром у і водню після опроміюванні світлом з утворенням HBr . Спочатку абсорбція кванта ультрафіолетового випромінювання $h\nu$ зумовлює розпад молекули Br_2 з утворенням двох вільних радикалів — атомів Бром у:



Активні атоми бром у взаємодіють з молекулами H_2 з утворенням нових активних центрів — атомів гідрогену $\cdot\text{H}$. Останні, взаємодіючи з молекулами Br_2 , спричиняють появу атомів бром у $\cdot\text{Br}$ тощо. Тобто відбувається розвиток ланцюга за схемою



Унаслідок вбирання (абсорбція) кванта енергії в таких ланцюгах утворюється близько ста тисяч молекул кінцевих продуктів. Обрив ланцюга можливий у разі зіткнення двох активних центрів $\cdot\text{H} + \cdot\text{Br} = \text{HBr}$ чи захоплення вільних радикалів стінками посудини або молекулами домішок.

У розглянутому прикладі взаємодії молекул H_2 і Br_2 один активний центр зумовив розвиток лише одного ланцюга. Такі реакції називають *нерозгалуженими ланцюговими реакціями*.

У розгалужених ланцюгових реакціях кожний активний центр зумовлює появу двох або більше вільних радикалів, а сам ланцюг при цьому розгалужується. Прикладом розгалужених ланцюгових реакцій є взаємодія водню і кисню (вибух), розкладання O_3 . Ланцюгові реакції широко використовують у технологічних процесах полімеризації та крекінгу нафти, а також вони відбуваються в реакціях горіння, вибуху та окиснення.

§ 58. КАТАЛІЗ

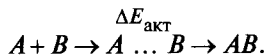
Швидкість хімічних процесів можна значно збільшити завдяки введенню в реакційну систему певних речовин, які називають *каталізаторами*. *Каталізатор* — це речовина, що пришвидшує реакцію, а сама внаслідок реакції залишається без змін.

Речовини, які сповільнюють швидкість хімічних процесів, а самі при цьому не змінюються, називають *інгібіторами*.

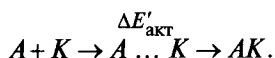
З наведеного визначення може здатися, що каталізатор не бере участі в хімічній взаємодії речовин. Експериментально доведено, що каталізатор лише кількісно не змінюється під час реакції, але бере участь у проміжних стадіях хімічної взаємодії і саме завдяки цьому збільшує швидкість хімічних реакцій.

Механізм дії каталізаторів різний. Найпоширеніша форма дії каталізатора — утворення проміжних сполук з реагуючими речовинами. Зміна швидкості реакції при цьому пояснюється зменшенням енергії активації.

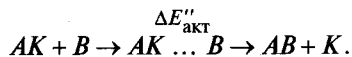
Розглянемо механізм дії каталізатора з погляду утворення проміжних сполук на прикладі взаємодії речовин A і B з утворенням сполуки AB . Нехай сполука утворюється через активований комплекс $A...B$, енергія активації якого $\Delta E_{\text{акт}}$:



Зазвичай для каталітичних процесів енергія активації $\Delta E_{\text{акт}}$ має досить велике значення. Тому речовини A і B взаємодіють із дуже малою швидкістю або зовсім не взаємодіють. Можливий інший спосіб утворення сполуки AB . Нехай є речовина K , яка легко взаємодіє з речовиною A :



Легкість взаємодії A і K означає, що енергія її активації $\Delta E'_{\text{акт}}$ мала, а швидкість велика. У свою чергу, сполука AK легко взаємодіє з речовиною B , утворюючи AB і K :



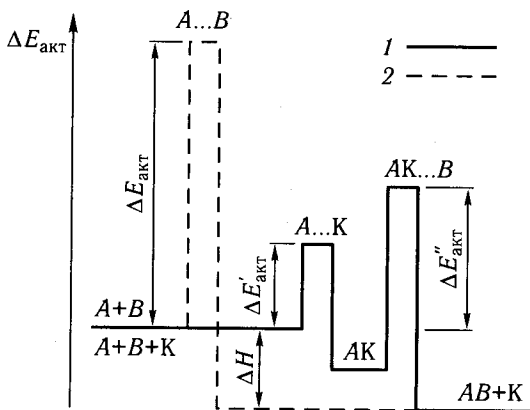


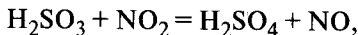
Рис. 45. Енергетична схема взаємодії речовин A і B з каталізатором K (1) та без каталізатора (2)

Отже, внаслідок реакції речовина (каталізатор) залишилася без зміни і утворилася сполука AB . Енергетична схема двох способів взаємодії A і B (рис. 45) доводить, що за наявності каталізатора енергія активації реакції зменшується на величину $\Delta E_{\text{акт}}$. Відповідно до рівняння (22) енергія акти-

вації входить у показник степеня з від'ємним знаком, і тому навіть незначна її зміна зумовлює значне збільшення швидкості реакції.

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими (Pt, Fe, Co, Ni, V_2O_5), рідкими і газуватими. Каталітичні процеси поділяють на гомогенні та гетерогенні.

Під час *гомогенного каталізу* всі реагуючі речовини і каталізатор утворюють одну фазу — газувату або рідку. Приклад гомогенного каталізу — окиснення CO в газовій фазі за наявності пари води як каталізатора. Добування сульфатної кислоти баштовим методом ґрунтується на гомогенній каталітичній реакції



яка може відбуватися як у рідкій, так і в газовій фазі.

За *гетерогенного каталізу* каталізатор утворює самостійну зазвичай тверду фазу, на поверхні якої відбуваються каталітичні процеси. Приклад гетерогенного каталітичного процесу — окиснення SO_2 до SO_3 на поверхні V_2O_5 .

Важлива особливість каталітичних процесів — специфічність дії каталізатора. Крім каталізаторів, здатних прискорювати лише одну реакцію, є каталізатори, які прискорюють цілу групу аналогічних реакцій. Наприклад, платина, нікель і паладій досить добре каталізують реакції приєднання водню. Залежно від природи каталізатора взаємодію тих самих речовин можна спрямувати у різних напрямках. Так, за наявності Al_2O_3 метиловий спирт розкладається на H_2O і C_2H_2 , а за наявності залізомідного каталізатора CH_3OH утворює альдегід і водень.

Каталітичні процеси мають велике практичне значення. Значну частку продуктів сучасна хімічна промисловість виробляє на основі каталітичних реакцій. До каталітичних процесів належать синтез амоніаку (каталізатор залізо), окиснення SO_2 до SO_3 (каталізатор V_2O_5), окиснення NH_3 до NO (каталізатор платина), добування поліетилену та інших полімер-

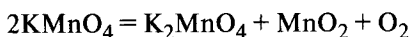
них матеріалів. Важливу роль відіграють каталізатори у фізіологічних процесах, що відбуваються в рослинних і тваринних клітинах. Каталізаторами в живих клітинах є різні ферменти.

§ 59. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

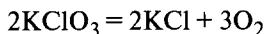
Під час вивчення основних закономірностей рівноважних процесів насамперед розглядають поняття про взаємозворотні й незворотні реакції та зворотність хімічних процесів.

Незворотними хімічними реакціями називають реакції, які відбуваються лише в одному напрямі. З погляду термодинаміки, відповідно до рівняння для енергії Гіббса (17), незворотні процеси відбуваються із зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і збільшенням ентропії ($+\Delta S$). Це означає, що енергія Гіббса ΔG за будь-яких умов (концентрація реагуючих речовин і температура) завжди матиме від'ємне значення і реакція відбуватиметься лише в одному напрямі.

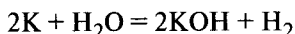
До незворотних реакцій належать, наприклад, реакції розкладання перманганату калію під час нагрівання



та розкладання бертолетової солі



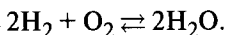
або взаємодія лужних металів з водою



та багато інших процесів.

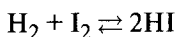
Зворотними називають реакції, які можуть відбуватися в прямому і в оберненому напрямках. Зворотні реакції зазвичай відбуваються зі зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) та ентропії ($-\Delta S$) системи. З рівняння (17) випливає, що залежно від температури величина енергії Гіббса ΔG може мати від'ємне (переважає ентальпійний фактор) або за високих температур — додатне значення (переважає ентропійний фактор). Для таких процесів за певних умов можлива пряма або обернена реакція.

До зворотних реакцій належить, наприклад, взаємодія кисню з воднем:



Так, за температури 800—1500 °С кисень з воднем утворюють воду, взаємодіючи досить бурхливо, а за температури 3000—4000 °С, навпаки, вода розкладається з утворенням H_2 і O_2 .

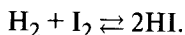
Взаємодія йоду з воднем



відбувається за температури 300—400 °С. За такої самої температури можлива і обернена реакція розкладання йодоводню.

Більшість хімічних реакцій є взаємозворотними. Одні реакції відбуваються за умов, в яких обернена реакція неможлива (взаємодія H_2 і O_2), для інших можливий перебіг як прямої, так і оберненої реакцій (взаємодія H_2 і I_2). В обох наведених прикладах можна виявити обернену реакцію і навіть визначити швидкості прямої та оберненої реакції. Є також умови, за яких одночасно відбуваються пряма і обернена реакції. Проте відомі процеси, для яких визначити швидкості оберненої реакції неможливо, і тому можна лише говорити про зворотність процесу. Якою мірою той чи інший зворотний процес залежить від природи реагуючих речовин та умов, за яких відбувається реакція?

Розглянемо докладніше взаємозворотні реакції, які одночасно за певних умов відбуваються в обох напрямках. До таких реакцій, як уже зазначалося, належить взаємодія H_2 і I_2 за температури $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$



У перший момент швидкості прямої реакції

$$v_1 = k_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}$$

визначається початковими концентраціями вихідних речовин. Швидкість оберненої реакції при цьому дорівнює нулю. В міру взаємодії H_2 і I_2 та утворення HI швидкість прямої реакції зменшуватиметься, а швидкість оберненої реакції

$$v_2 = k_2 C_{\text{HI}}^2$$

зростатиме. Через деякий час швидкості прямої та оберненої реакцій зрівняються (рис. 46). При цьому кількість утворених молекул HI дорівнюватиме кількості молекул HI , які розклалися. Тобто концентрації всіх речовин у момент, коли швидкості прямої та оберненої реакцій однакові, не змінюються. Такий стан реакційної системи називають *хімічною рівновагою*.

За хімічної рівноваги склад системи не змінюється, оскільки в системі відбувається хімічна взаємодія в обох напрямках з однаковою швидкістю. Тому хімічну рівновагу ще називають *динамічною рівновагою*.

У момент хімічної рівноваги, коли швидкості прямої та оберненої реакцій однакові, можна записати:

$$v_1 = v_2$$

або

$$k_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2} = k_2 C_{\text{HI}}^2,$$

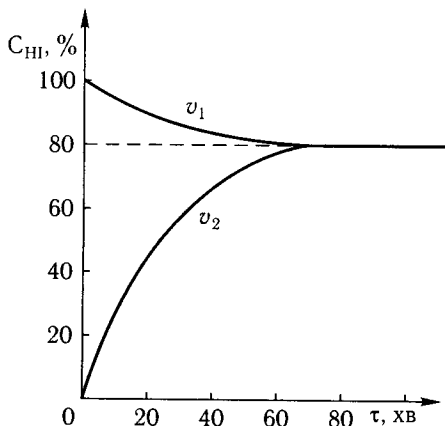


Рис. 46. Зміна швидкостей прямої v_1 і оберненої v_2 реакцій

звідси

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}.$$

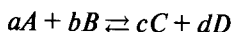
За певної температури константи швидкості k_1 і k_2 — величини сталі, тому їх відношення $K = k_1/k_2$ величина стала. Тоді

$$K = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}} = \frac{[\text{H}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}, \quad (24)$$

де K — константа хімічної рівноваги.

У виразі для константи хімічної рівноваги (24) в чисельнику записують концентрації продуктів реакції, а в знаменнику — концентрації реагуючих речовин, причому беруть рівноважні концентрації.

Для зворотної реакції



константа рівноваги

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (25)$$

У вираз константи хімічної рівноваги, як і у вираз константи швидкості, концентрації входять у степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції. Рівняння (25) є одним із виразів закону дії мас.

Константа хімічної рівноваги показує, що в момент рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій реагуючих речовин є величиною сталою за $T = \text{const}$. Тобто незалежно від початкових концентрацій рівновага в системі встановлюється завжди за того самого співвідношення концентрацій продуктів реакції і реагуючих речовин. Це співвідношення не залежить від того, які речовини беруть як вихідні, наприклад $\text{H}_2 + \text{I}_2$ або HI .

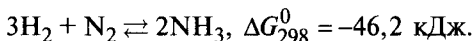
Отже, константа рівноваги залежить не від концентрації речовин, а від природи реагуючих речовин і температури реакції.

§ 60. ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ НА ХІМІЧНУ РІВНОВАГУ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЄ

Стан хімічної рівноваги за сталих умов може зберігатися будь-який час. Проте у разі зміни умов рівноваги (температури, концентрації, тиску) стан рівноваги порушується. Зміна зовнішніх факторів по-різному впливає на швидкість прямої і оберненої реакцій, тобто швидкість однієї з реакцій буде більша, ніж іншої. Внаслідок цього хімічна рівновага зміститься у той чи інший бік. Через деякий час у системі знову встановиться рівновага, але вже за інших умов.

Характер зміни рівноваги залежно від зовнішніх факторів можна визначити за *принципом Ле Шательє*. Цей принцип, відкритий у 1882 р. французьким ученим А. Ле Шательє, формулюється так: *якщо на систему, що перебуває в стані рівноваги, подіяти зовнішнім фактором, то рівновага зміститься у напрямі процесу, який зменшить цю дію*.

Розглянемо принцип Ле Шательє на прикладі рівноважної системи



Якщо до суміші речовин, які перебувають у стані рівноваги, додати певну кількість водню або азоту, то швидкість прямої реакції збільшиться. Збільшення швидкості прямої реакції зумовить зменшення кількості реагуючих речовин (N_2 і H_2) та збільшення концентрації NH_3 . Система, з одного боку, зреагувала на зовнішній вплив процесом, який зменшив цей вплив, а з другого, — збільшення концентрації NH_3 зумовить збільшення швидкості зворотної реакції, яке відбуватиметься доти, доки швидкість оберненої реакції не зрівняється зі швидкістю прямої реакції, тобто в системі знову настане стан рівноваги, але вже за нових умов, зокрема, за вищих швидкостей реакції.

Вплив тиску на стан рівноваги можна проаналізувати, розглянувши зміну об'єму речовин у реакції синтезу амоніаку. З рівняння реакції видно, що з чотирьох молекул реагуючих речовин ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) утворюється дві молекули NH_3 , тобто синтез амоніаку відбувається із зменшенням об'єму. Підвищення тиску для газоватих систем зумовлює пропорційне зменшення об'єму, що відповідає збільшенню концентрацій речовин. Оскільки відносно збільшення концентрацій реагуючих речовин у реакції синтезу амоніаку перевищуватиме збільшення концентрацій продуктів реакції, то рівновага зміститься у бік утворення амоніаку, тобто у бік реакції, яка призводить до зменшення об'єму системи.

У реакціях, що відбуваються без зміни об'єму або в яких не беруть участі газоваті речовини, зміна тиску не зумовлює зміщення рівноваги.

Підвищення температури цієї системи спричинює зміщення рівноваги у бік оберненої реакції, оскільки розкладання амоніаку призводить до вбирання теплоти.

Каталізатор не впливає на стан рівноваги, однаково прискорюючи як пряму, так і обернену реакції. Тобто каталізатор прискорює встановлення рівноваги в реакції, не впливаючи на рівноважні концентрації речовин.

На основі аналізу зазначених прикладів можна сформулювати загальні положення, що впливають із принципу Ле Шательє:

- *при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямі ендотермічної реакції, а при її зниженні — у напрямі екзотермічної реакції;*
- *підвищення тиску призводить до зміщення рівноваги у бік утворення тих речовин, які займають менший об'єм. Якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то тиск не впливає на стан рівноваги.*

Принцип Ле Шательє справедливий не лише для хімічних процесів, він має загальнонаукове значення і поширюється на всі процеси, що перебувають у стані динамічної рівноваги.

Крім того, принцип Ле Шательє має велике практичне значення, зокрема для хімічної промисловості. Наприклад, при синтезі амоніаку підвищення температури зменшує вихід амоніаку, оскільки рівновага за високих температур встановлюється за малого вмісту NH_3 в системі. Отже, для підвищення виходу амоніаку реакцію слід проводити за низьких температур. Проте стан рівноваги при цьому завдяки дуже малій швидкості встановлюватиметься за такий великий проміжок часу, що практичне використання реакції буде неможливе. Тому синтез NH_3 проводять за високої температури (450—600 °C), а для прискорення встановлення рівноваги застосовують каталізатор. Проте за високих температур і навіть за наявності каталізатора при атмосферному тиску вихід амоніаку становить усього 1 %. Тому промислово використання взаємодії водню й азоту для синтезу амоніаку стало можливим лише при застосуванні високого тиску, який у 300—2000 раз перевищує нормальний, зміщуючи рівновагу в бік підвищення вмісту NH_3 до 30 %. За такого виходу процес синтезу амоніаку стає придатним для промислового використання.

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

§ 61. СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

Одним із найважливіших понять загальної хімії є ступінь окиснення. За допомогою величин електронегативностей елементів (див. рис. 14) ступінь окиснення характеризує стан атомів у сполуках.

Ступінь окиснення — це умовний заряд, який мав би атом, коли б електрони всіх його зв'язків з іншими атомами були зміщені до більш електронегативного атома. Тобто, під ступенем окиснення розуміють електричний заряд атома, обчислений, виходячи з припущення, що сполука складається з йонів. Залежно від співвідношення величин електронегативностей атоми можуть мати як позитивний, так і негативний ступінь окиснення. *Позитивний ступінь окиснення* визначається як кількість електронів, зміщених від певного атома. *Негативний ступінь окиснення* дорівнює кількості зміщених електронів до певного атома. Ступені окиснення* позначають арабськими цифрами зі знаком плюс або мінус за цифрою, розміщують їх угорі над

символом елемента, наприклад: Mn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , P^{5+} , Re^{7+} , S^{2-} , N^{3-} .

Так позначають ступінь окиснення атомів у формулах сполук, зокрема в окисно-відновних реакціях. Крім того, ступені окиснення позначають також римськими цифрами в дужках і вказують їх після символів елементів або їх назв без пробілу, наприклад: Mn(II) , Co(III) , P(V) , Mn(VII) . Цю форму позначення використовують при складанні назв сполук або в тексті.

*Рекомендації IUPAC, 2004.

Заряди йонів у сполуках позначають арабськими цифрами із знаком плюс або мінус після цифри, наприклад: Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- .

Величину і знак ступеня окиснення атомів у сполуках визначають, виходячи з таких положень:

- у нейтральних молекулах і кристалах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю;
- ступінь окиснення кисню в сполуках дорівнює 2-. Винятком є пероксидні сполуки, де кисень має ступінь окиснення 1- (H_2O_2 , Na_2O_2), надпероксиди (KO_2) $\left(\frac{1}{2}-\right)$, озоніди (KO_3) $\left(\frac{1}{3}-\right)$ і флуориди кисню OF_2 (2+), O_2F_2 (1+). В інших сполуках кисень має позитивний ступінь окиснення;
- Гідроген у всіх сполуках з неметалами має ступінь окиснення 1+. Проте в гідрідах металів (NaH , CaH_2) ступінь окиснення гідрогену становить 1-;
- Флуор як найбільш електронегативний елемент у всіх сполуках має ступінь окиснення 1-;
- ступінь окиснення лужних металів у всіх сполуках дорівнює 1+, а лужноземельних 2+.

У загальному випадку величину і знак ступеня окиснення атомів визначають, порівнюючи електронегативності елементів, які входять до складу сполуки. Найбільш електронегативний атом має негативний ступінь окиснення, а атом з меншою електронегативністю — позитивний ступінь окиснення. Оскільки величини електронегативностей атомів простих речовин однакові, то ступені їх окиснення у цьому разі дорівнюють нулю (N_2 , H_2 , Cl_2 , F_2). Ступені окиснення йонів у йонних сполуках дорівнюють величинам їх зарядів. Наприклад, йони Ca^{2+} , Ba^{2+} мають ступінь окиснення 2+, а в йонів Cl^- , F^- ступінь окиснення дорівнює 1-.

Розглянемо деякі особливості визначення ступеня окиснення атомів у молекулах на прикладі сполук Нітрогену: NH_3 , NO_2 , HNO_2 , KNO_3 . В амоніаку Нітроген як атом із більшою електронегативністю ($\chi = 3,0$) порівняно з атомом Гідрогену ($\chi = 2,1$) має негативний ступінь окиснення 3- (NH_3). В нітроген(IV) оксиді NO_2 більш електронегативним буде атом Кисню ($\chi = 3,5$), тому атом Нітрогену в цьому разі має позитивний ступінь окиснення 4+. В HNO_2 і KNO_3 ступінь окиснення Нітрогену визначають, виходячи з положення, що ступені окиснення атомів Гідрогену і Калію дорівнюють 1+, а Кисню 2-. Враховуючи, що сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі має дорівнювати нулю, отримуємо, що в HNO_2 , KNO_3 ступені окиснення Нітрогену дорівнюють відповідно 3+ і 5+.

Загалом ступінь окиснення атомів у сполуках може бути позитивним $\left(\overset{4+}{\text{S}}\text{O}_2, \overset{6+}{\text{H}_2}\overset{2+}{\text{S}}\text{O}_4, \overset{2+}{\text{Fe}}(\text{OH})_2, \overset{7+}{\text{KMn}}\text{O}_4 \right)$, негативним $\left(\overset{2-}{\text{H}_2}\text{S}, \overset{3-}{\text{NH}_3} \right)$ або дорівнювати нулю (N_2 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_6$). В деяких сполуках ступінь окис-

нення може набувати дробових значень $\left(\frac{1}{2}-, \frac{2}{2}+ \right)$. Максимальний позитивний ступінь окиснення атомів відповідає номеру групи періодичної системи (коротка форма). Винятком є елементи підгрупи Купруму (Cu, Ag, Au), де ступінь окиснення 2+ більший, ніж номер групи, а також метали восьмої групи (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt) та елементи O, F, в яких ступінь окиснення завжди менший, ніж номер групи (коротка форма періодичної системи).

Поняття «ступінь окиснення» не слід ототожнювати з валентністю атомів навіть тоді, коли їх абсолютні значення випадково збігаються. Валентність визначається числом зв'язків, якими певний атом з'єднаний з іншими, і тому не може мати знак «плюс» або «мінус» чи дорівнювати нулю. Наприклад, ступені окиснення карбону в метані CH_4 , метанолі CH_3OH , формальдегіді HCOH і карбон(IV) оксиді CO_2 відповідно дорівнюють 4-, 2-, 0 і 4+ тоді як валентність карбону в усіх цих сполуках дорівнює чотирьом. Зауважимо, що ступінь окиснення не має також нічого спільного з дійсним, або ефективним, зарядом атомів у сполуках. Наприклад, у хром(III) хлориді CrCl_3 ефективний заряд хрому дорівнює +1,2, тоді як ступінь його окиснення становить 3+. Ще більша різниця між цими величинами в K_2CrO_4 . За ступеня окиснення 6+ ефективний заряд хрому дорівнює лише + 0,2.

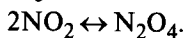
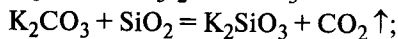
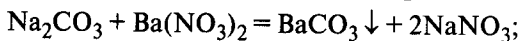
Незважаючи на те, що ступінь окиснення — поняття умовне і певною мірою формальне, воно набуло широкого використання під час класифікації хімічних процесів, розгляді окисно-відновних властивостей речовин та розрахунках коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях, що дає змогу досить наочно враховувати перерозподіл електронів.

§ 62. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПРО ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

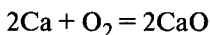
Більшість хімічних реакцій супроводжується зміною електронної густини атомів реагуючих речовин. У свою чергу, зміна електронної густини або навіть зміна електронних конфігурацій атомів, йонів або молекул зумовлює зміну ступеня окиснення елементів.

Реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення хімічних елементів, називають *окисно-відновними*.

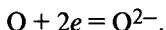
Реакції, в яких ступені окиснення хімічних елементів не змінюються, називають *реакціями невалентних перетворень*. Реакції невалентних перетворень зазвичай належать до різних рівноважних процесів конкуренції за спільний атом або йон. До таких реакцій належать реакції подвійного обміну, витіснення, приєднання, розкладання, полімеризації тощо. Наприклад:



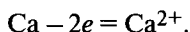
В окисно-відновних реакціях зміна ступенів окиснення зумовлена зміщенням або повним переходом електронів від атома одного елемента до атома іншого елемента, наприклад, згоряння кальцію



супроводжується переходом двох електронів атома кальцію до атомів оксигену з утворенням негативно заряджених йонів оксигену, які набувають стабільної електронної конфігурації s^2p^6 :



Атоми кальцію, які віддають електрони s -типу, набувають позитивного заряду, наприклад:



Отже, окисно-відновні реакції можна розглядати як реакції, в яких відбувається конкуренція за електрони.

Окисно-відновними реакціями називають процеси, в яких відбувається перерозподіл електронів або формально відбувається перенесення електронів від однієї молекули до іншої або від одного атома до іншого.

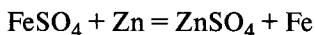
Процес віддавання атомом електронів називають *окисненням*, а процес приєднання електронів — *відновленням*.

Назва процесу окиснення пов'язана зі словом «кисень», оскільки раніше під окисненням розуміли процес приєднання кисню, а під відновленням — втрату кисню або приєднання водню.

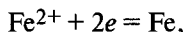
Процеси приєднання і віддавання електронів відбуваються одночасно, тобто одні сполуки відновлюються, а інші окиснюються.

Речовину, що містить елемент, який приєднує електрони, називають *окисником*. Окисники в окисно-відновних процесах зменшують ступінь окиснення.

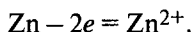
Речовину, що містить елемент, який віддає електрони, називають *відновником*. В окисно-відновних реакціях відновники збільшують свій ступінь окиснення. Наприклад, у реакції витіснення феруму цинком .



ферум(II) приєднує електрони і тому є окисником:

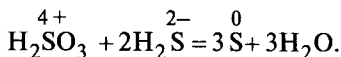


а цинк віддає два електрони, тобто є відновником:

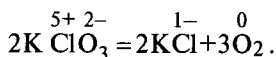


Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій: міжмолекулярні, внутрішньо-молекулярні та реакції диспропорціонування (реакції самоокиснення-самовідновлення).

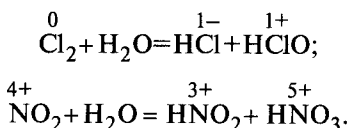
У міжмолекулярних окисно-відновних реакціях окисником і відновником є елементи різних молекул, наприклад:



Для реакцій внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення характерна зміна ступенів окиснення елементів однієї молекули, тобто окисником і відновником є елементи однієї сполуки:



У реакціях диспропорціонування один і той самий елемент є як окисником, так і відновником. У таких реакціях речовина з проміжним ступенем окиснення наче розкладається на дві сполуки, в одній з яких ступінь окиснення вищий, а в другій — нижчий, тобто відбувається диспропорціонування ступеня окиснення:



§ 63. ОКИСНИКИ І ВІДНОВНИКИ

З хімічного погляду окисно-відновні процеси є специфічними, зокрема, їх специфічність певною мірою залежить від природи окисника і відновника. Докладніше розглянемо речовини, до складу яких входять хімічні елементи, здатні змінювати ступінь окиснення.

До окисників належать речовини, що мають виражену здатність до приєднання електронів. Наприклад, окисниками є кисень, вільні галогени,

сполуки деяких металів з вищими ступенями окиснення $\left(\overset{4+}{\text{Mn}}, \overset{6+}{\text{Mn}}, \overset{7+}{\text{Mn}}, \overset{6+}{\text{Cr}}, \overset{4+}{\text{Pb}} \text{ тощо} \right)$, сполуки галогенів із позитивними ступенями окиснен-

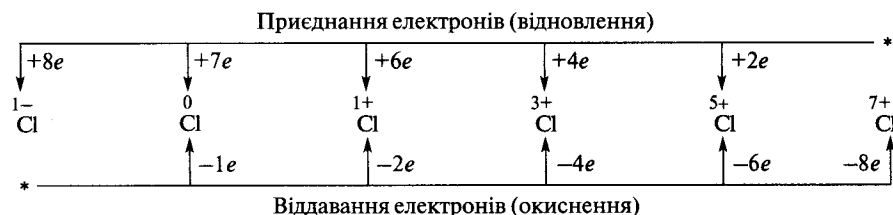
ня $\left(\overset{1+}{\text{HClO}}, \overset{3+}{\text{HClO}_2}, \overset{5+}{\text{HClO}_3}, \overset{7+}{\text{HClO}_4} \right)$, нітратна кислота $\overset{5+}{\text{HNO}_3}$ і оксиди

нітрогену (N_2O_5 , NO_2 , N_2O), концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 , пероксоденг H_2O_2 , пероксиди металів (Na_2O_2 , KO_2 , BaO_2) та деякі інші сполуки. Всі окисники містять у своєму складі елемент, електронна конфігурація якого нестабільна, а до утворення стійкої конфігурації на зразок s^2p^6 або іншого типу їм не вистачає одного (наприклад, s^2p^5 для Cl_2 , Br_2 , I_2), двох (наприклад, s^2p^4 для O_2) і більше електронів. Тому вони приєднують електрони, яких не вистачає, і знижують свій ступінь окиснення.

До відновників належать речовини, здатні віддавати електрони. Наприклад, відновниками є метали у вільному стані, зокрема лужні та лужноземельні, водень і вуглець. До відновників належать також сполуки неметалів з найнижчими ступенями окиснення, тобто сполуки, які мають у своєму складі S, Se, N, P, As, I⁻, Br⁻, Cl⁻ тощо. Взагалі, відновником може бути атом або йон у будь-якій, крім максимально можливої, валентній формі, та який має валентні електрони, включаючи електрони стійкої електронної конфігурації s^2p^6 .

Окисно-відновні властивості простих речовин. Здатність до віддавання або приєднання електронів у простих речовин оцінюють за допомогою електронегативності. Елементи, здатні приєднувати електрони, мають високу електронегативність ($\chi = 4,0 \dots 3,5$). Елементи, прості речовини яких найактивніші окисники, розміщені у правому верхньому куті періодичної системи. Це флуор, кисень, хлор, бром, сульфур. Елементи, прості речовини яких є відновниками, мають електронегативність меншу за одиницю ($\chi < 1$). Найактивніші відновники розміщені у лівому нижньому куті періодичної системи. Це францій, рубідій, радій, кальцій, цезій, калій, барій і водень. Слід зазначити, що поділу елементів на метали і неметали відповідає значення електронегативності $\chi = 2$. Отже, окисно-відновні функції простих речовин залежать від положення елементів у періодичній системі елементів.

Окисно-відновні властивості йонів. В окисно-відновних процесах елементи залежно від умов можуть мати будь-який ступінь окиснення — від найнижчого до найвищого. Так, хлор може віддавати від одного до семи електронів і набувати позитивних ступенів окиснення або приєднувати один електрон з утворенням негативного хлорид-йона Cl⁻ :



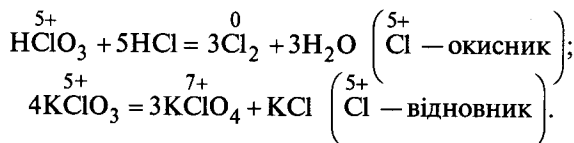
Манган в окисно-відновних реакціях виявляє сім ступенів окиснення:



Аналіз наведених рядів ступенів окиснення йонів з урахуванням їх електронних конфігурацій засвідчує, що всі елементи, як метали, так і неметали, що мають найнижчий ступінь окиснення, можуть виявляти лише відновні властивості, оскільки відповідно до електронної конфігурації вони здатні лише віддавати електрони. Так, хлорид-йон, який має стійку електронну конфігурацію s^2p^6 , не може більше приєднувати електрони, і тому в окисно-відновних реакціях він підвищує ступінь окиснення і є відновником. Металічний манган Mn не має стійкої електронної конфігурації, але, маючи металічну природу, здатний також лише віддавати електрони.

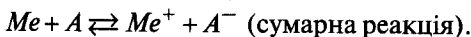
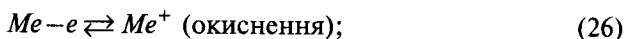
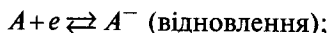
Елементи, що мають найвищий ступінь окиснення, коли не має всіх валентних електронів, можуть лише приєднувати електрони і є окисниками.

Елементи, що мають проміжні ступені окиснення залежно від умов можуть виявляти і окисні, і відновні властивості. Наприклад, під час взаємодії хлоратної (V) кислоти з хлоридною кислотою Cl є окисником, а в реакції розкладання бертолетової солі за помірного нагрівання — відновником:



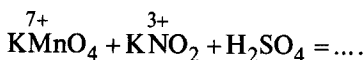
§ 64. РІВНЯННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Будь-який окисно-відновний процес умовно поділяють на дві напівреакції, одна з яких є реакцією окиснення, а інша — реакцією відновлення:

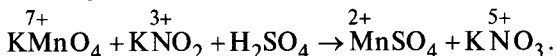


Для складання окисно-відновних реакцій застосовують два методи: метод електронного балансу і йонно-електронний метод, або метод напівреакцій. Обидва методи ґрунтуються на умові, що в окисно-відновних реакціях число електронів, які віддає відновник, має дорівнювати числу електронів, які приєднує окисник.

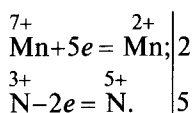
Метод електронного балансу. Розглянемо основні правила складання окисно-відновних реакцій на прикладі взаємодії калій перманганату з калій нітритом в кислому середовищі. При цьому слід дотримуватися такої послідовності. Спочатку записують у молекулярній формі реагуючі речовини і ступені окиснення елементів, які можуть змінювати ступені окиснення за певних умов, наприклад



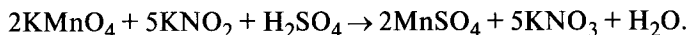
Потім визначають, яка сполука в реакції є окисником, а яка — відновником. У наведеному прикладі KMnO_4 містить манган зі ступенем окиснення $7+$, і тому він може бути лише окисником. Сполука KNO_2 , в якій нітроген має проміжний ступінь окиснення $3+$, може бути як відновник і як окисник. Отже, у наведеній реакції KMnO_4 — окисник, а KNO_2 — відновник. Крім того, зрівняння ступенів окиснення відновника та окисника показує, що KNO_2 може окиснюватися лише до KNO_3 , а Mn в кислому середовищі відновлюватися до Mn^{2+} з утворенням MnSO_4 . Запишемо продукти реакції і ступені їх окиснення:



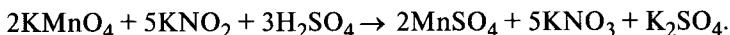
Після цього визначають кількість електронів, які віддає відновник KNO_2 , та кількість електронів, які приєднує окисник KMnO_4 . Для цього складають рівняння, в яких кількість електронів, що приєднується або віддається, визначають як різницю між ступенями окиснення окисника і відновника до реакції і після неї:



Отже, відновлення Мангану $\overset{7+}{\text{Mn}} \rightarrow \overset{2+}{\text{Mn}}$ відповідає приєднанню п'яти електронів, а окиснення Нітрогену $\overset{3+}{\text{N}} \rightarrow \overset{5+}{\text{N}}$ — віддаванню двох електронів. Для балансу електронів (приєднується і віддається десять електронів) потрібно, щоб на відновлення двох атомів Mn у реакції витрачалося п'ять атомів $\overset{3+}{\text{N}}$, тобто коефіцієнти в рівнянні реакції біля окисника і відновника дорівнюватимуть двом і п'яти:



Після цього розставляють коефіцієнти для інших речовин, що беруть участь у реакції. Причому спочатку знаходять коефіцієнти для всіх катіонів (крім H^+), а потім — для аніонів. Щоб урівняти для цієї реакції кількість йонів калію у лівій і правій частинах рівняння, потрібна одна молекула K_2SO_4 , а для зв'язування всіх катіонів мангану і калію слід узяти три молекули H_2SO_4 :

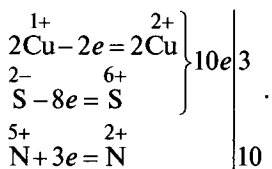
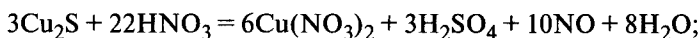


На основі балансу атомів гідрогену визначають кількість молекул води:



Кількість атомів кисню в окисно-відновних реакціях не урівнюють, а баланс кисню використовують для перевірки знайдених коефіцієнтів.

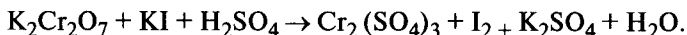
В окисно-відновних реакціях, в яких кількість елементів, що змінюють ступінь окиснення, більша ніж два, тобто є два окисники або два відновники, визначають загальне число електронів, які віддають відновники і приєднують окисники, а потім підраховують аналогічним способом, наприклад:



У цьому прикладі два відновники Cu і S віддають десять електронів, які приєднуються окисником HNO_3 . Слід зазначити, що в реакції взаємодії Cu_2S і HNO_3 нітратна кислота є окисником і крім того, зв'язує продукти реакції: з двадцяти двох молекул HNO_3 лише десять витрачаються на окисно-відновний процес, а інші дванадцять — на зв'язування йонів Купруму.

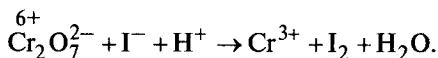
Йонно-електронний метод. Для описування окисно-відновних реакцій, що відбуваються у водних розчинах, зручно використовувати йонно-електронний метод. За цим методом процеси окиснення і відновлення розглядають самостійно у вигляді відповідних напівреакцій. Під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій за йонно-електронним методом (метод напівреакцій) слід дотримуватися певних правил. Розглянемо ці правила на прикладі реакції окиснення калій йодиду KI калій дихроматом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у кислому середовищі.

1. Встановлюють склад продуктів реакції і визначають ступені окиснення атомів, які їх змінюють, у реагуючих речовинах і продуктах реакції:



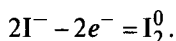
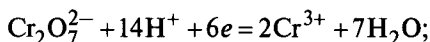
Потім визначають окисник і відновник. У цій реакції окисником є Хром(VI) сполуки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, який відновлюється до Cr(III) , а йодид-йон в KI може бути лише відновником і окиснюється до I_2 .

2. Складають йонну схему реакції, записуючи лише ті йони та молекули, які беруть участь в окисно-відновній реакції. При цьому сильні електроліти записують у вигляді йонів, а слабкі електроліти й неелектроліти та газу і нерозчинні речовини — у вигляді молекул:

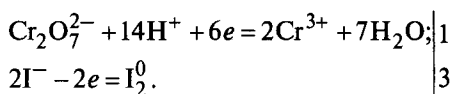


3. Складають рівняння напівреакцій окиснення і відновлення так, щоб кількості атомів кожного з елементів у лівій і правій частинах були одна-

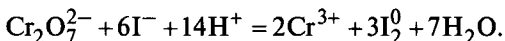
ковими. Якщо вихідна речовина містить більше Оксигену, ніж продукт реакції, то до лівої частини напівреакції додають таку кількість йонів H^+ , яка необхідна для зв'язування надлишкового оксигену, а до правої частини — відповідну кількість молекул води. Якщо сума зарядів вихідних речовин у напівреакціях більша за суму зарядів продуктів реакції, то до лівої частини напівреакції додають відповідну кількість електронів e^- , навпаки, якщо сума зарядів вихідних речовин менша за суму зарядів продуктів реакції, то від лівої частини віднімають необхідну кількість електронів:



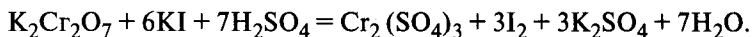
4. Помножують рівняння кожної напівреакції на такий коефіцієнт, щоб кількість електронів, які приєднуються, дорівнювала кількості відданих електронів:



5. Добути коефіцієнти переносять у повне йонне рівняння окисно-відновної реакції:

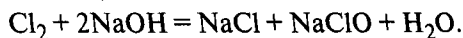


6. Записують молекулярне рівняння і перевіряють за оксигеном вірність написання реакції (кількість атомів оксигену зліва має дорівнювати кількості атомів оксигену справа)

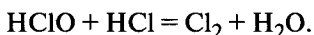


§ 65. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПОТЕНЦІАЛИ. НАПРЯМ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Окисно-відновні реакції, як уже зазначалося, складаються з двох рівноважних напівреакцій окиснення і відновлення (26). Залежно від умов (температури, концентрації, кислотності середовища) кожна напівреакція може відбуватися у певному напрямі. Тому сумарна окисно-відновна реакція відбувається залежно від умов у прямому або оберненому напрямі. Наприклад, у нейтральному і лужному середовищах вільний хлор самоокиснюється-самовідновлюється до хлорид-йона Cl^- і хлорат (I) (гіпохлорит)-йона ClO^- :

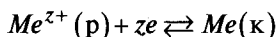


У кислому середовищі гіпохлорит-йон окиснює хлорид-йон до вільного хлору:

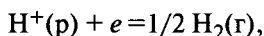


Визначити можливість перебігу окисно-відновних реакцій і їх напрям можна на основі окисно-відновних потенціалів E . Поняття про окисно-відновні потенціали пов'язане з поняттям про електродні потенціали (див. розд. 14).

Якщо металеву пластинку занурити в розчин, що містить йони того самого металу Me^{z+} , то внаслідок встановлення рівноваги



між металом і розчином виникає різниця потенціалів, яку називають *електродним потенціалом*. Електродний потенціал є потенціалом однієї з напівреакцій окисно-відновного процесу (26). Величина електродного потенціалу залежить від природи металу, концентрації його йонів у розчині й температури. Оскільки абсолютні величини електродних потенціалів виміряти неможливо, то для кількісного оцінювання використовують їх відносні величини порівняно із стандартним водневим електродом



потенціал якого вважають за нуль.

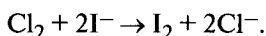
Склавши гальванічний елемент із двох електродів, один з яких водневий, можна виміряти різницю потенціалів $E = E_e - E_{\text{H}_2}$, яка дорівнюватиме електродному потенціалу, оскільки $E_{\text{H}_2} = 0$. Якщо в гальванічному елементі замість металевого електрода використати будь-яку окисно-відновну напівреакцію, то можна отримати величини потенціалів окисно-відновних реакцій. Величини E , виміряні за стандартних умов (концентрація йонів у розчині дорівнює одиниці, а температура становить $+25^\circ\text{C}$), називають *стандартними потенціалами окисно-відновних реакцій* E_{298}^0 . Потенціали окисно-відновних процесів E_{298}^0 вимірюють у вольтах, зазначаючи знак потенціалу (табл. 16).

Стандартні окисно-відновні потенціали E_{298}^0 кількісно характеризують здатність різних систем приєднувати або віддавати електрони. Від'ємні значення E_{298}^0 означають, що йони, які стоять у лівій частині рівняння напівреакції, мають меншу здатність до приєднання електронів, ніж гідроген-йони, і навпаки, додатні значення означають, що таким йонам властива більша здатність приєднувати електрони, ніж катіонам гідрогену.

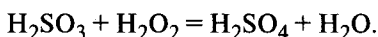
Таблиця 16. Стандартні окисно-відновні потенціали

Система	E_{298}^0 , В	Система	E_{298}^0 , В
$H_2 + 2e \rightleftharpoons 2H^-$	-2,23	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,0	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,07
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	+0,20	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,28
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,22	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,34	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,46
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,53	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,57	$2ClO^- + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	+1,63
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
$NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0,81	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+2,87

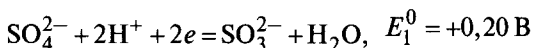
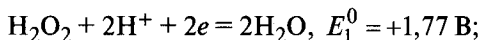
Усі речовини, йони й атоми, які мають більші додатні значення E_{298}^0 , є окисниками відносно тих, що мають менші значення E_{298}^0 . Що більша величина окисно-відновного потенціалу, то сильніший окисник. Так, хлор, окисно-відновний потенціал якого ($E_{298}^0 = +1,36$) більший, ніж йоду ($E_{298}^0 = +0,53$), є сильнішим окисником, ніж йод, що виявляється у витісненні хлором йоду з його сполук:



Отже, за допомогою величин окисно-відновних потенціалів можна визначати напрям перебігу будь-якої окисно-відновної реакції в розчинах. Наприклад, потрібно встановити, чи окиснюватиме пероксодовень сульфату(IV) кислоту до сульфатної за рівнянням



Зіставлення окисно-відновних потенціалів напівреакцій



доводить, що стандартний потенціал першої реакції більший ніж другої, і тому окисником у реакції є H_2O_2 , а відновником — сульфат-йон SO_3^{2-} .

Отже, перша напівреакція відбуватиметься зліва направо, а друга — справа наліво.

Умовою здійснення окисно-відновної реакції є додатне значення різниці потенціалів сумарної реакції. Для цього прикладу

$$\Delta E = E_1^0 - E_2^0 = 1,77 - 0,20 = +1,57 \text{ В.}$$

Отже, в кислому середовищі сульфат-йон окиснюватиметься пероксидом водню до сульфат-йона.

Визначаючи можливості та напрям перебігу окисно-відновних реакцій за допомогою E_{298}^0 , слід пам'ятати, що окисно-відновні потенціали не є сталими величинами. Їх значення можуть змінюватися залежно від концентрації реагуючих речовин, температури і середовища, в якому відбувається реакція. Тому додатне значення ΔE є лише необхідною умовою для перебігу реакції. За невеликих додатних або від'ємних значень ΔE напрям реакції можна змінити на протилежний зміною концентрації або температури реакції. Великі від'ємні значення ΔE характеризують принципову неможливість здійснення окисно-відновної реакції за будь-яких умов.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке тепловий ефект реакції? Від яких факторів він залежить?
2. Основні положення закону Гесса.
3. Чому дорівнює тепловий ефект реакції за сталого тиску? Що таке ентальпія?
4. Розгляньте поняття ентропії. Як впливає зміна ентропії ΔS на хімічні процеси?
5. Не проводячи розрахунків, оцініть зміну ентальпії (ΔH) та ентропії (ΔS) у процесі такого перетворення: лід (т) \rightarrow вода (р) \rightarrow пара (г). Вкажіть знаки ΔH та ΔS .
6. Як впливає концентрація реагуючих речовин на швидкість гомогенної хімічної реакції? Виведіть закон дії мас.
7. Проаналізуйте залежність швидкості хімічної реакції від температури в рівнянні Арреніуса та в правилі Вант-Гоффа.
8. Що таке енергія активації хімічної реакції? Чи дорівнює величина $\Delta E_{\text{акт}}$ сумі енергій дисоціації хімічних зв'язків у молекулах реагуючих речовин?
9. Дайте характеристику хімічної рівноваги. Чи залежить стан рівноваги від зовнішніх факторів — температури і тиску?
10. Дайте визначення окисника та відновника. Які реакції належать до окисно-відновних?
11. Схарактеризуйте типи окисно-відновних перетворень.
12. Як можна визначити напрям перебігу окисно-відновних реакцій за допомогою окисно-відновних потенціалів?

РОЗДІЛ 6 ОСНОВИ СИСТЕМАТИКИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Хімічні елементи утворюють велику кількість простих і складних речовин. *Прості речовини* складаються з атомів одного елемента, а *складні* — з атомів двох або кількох елементів.

Залежно від типу хімічного зв'язку між атомами прості речовини поділяють на *метали* та *неметали*. Для металів характерний металічний зв'язок, для неметалів — ковалентний. Серед відомих 110 елементів 83 належать до металів. Поділ простих речовин на метали та неметали досить умовний, оскільки деякі з них за фізичними властивостями — метали, але за хімічними вони не належать до типових металів.

Прості речовини — форма існування елементів у природі. Один і той самий хімічний елемент може утворювати кілька різних простих речовин — *алотропних видозмін*. Здатність елемента утворювати відповідні алотропні видозміни зумовлена будовою атома, що визначає тип хімічного зв'язку, будову молекул і кристалів. Алотропні видозміни розрізняють за складом простої речовини певного елемента (кисень O_2 і озон O_3) та розміщенням атомів у молекулах або кристалах (карбон у вигляді графіту, алмазу або нанотрубок чи графену). Здатність утворювати кристали різної форми (*поліморфні видозміни*) характерна для складних речовин. Кожна алотропна (поліморфна) видозміна стійка лише за певних зовнішніх умов (температура, тиск).

Складні багатоелементні речовини поділяють на групи за кількістю елементів, що входять до їх складу (бінарні, тринарні, тетрарні тощо), або на класи за хімічними властивостями — функціональними ознаками (оксиди, основи, кислоти, солі тощо), які цим речовинам властиві в хімічних реакціях. Поділ складних речовин за функціональними ознаками більш раціональний і набагато полегшує вивчення їхніх хімічних властивостей. Найважливіші класи неорганічних сполук — оксиди, основи, кислоти, амфотерні гідроксиди та солі.

§ 66. БІНАРНІ КИСНЕВМІСНІ СПОЛУКИ ЕЛЕМЕНТІВ. ОКСИДИ

Найважливішими і найпоширенішими бінарними сполуками елементів з киснем є оксиди.

Оксиди — бінарні сполуки елементів з киснем у своїх звичайних валентних формах, до складу яких входить (як умовний аніон) оксид-йон O^{2-} . В оксидах атоми кисню не зв'язані між собою; всі атоми елемента,

що входять до складу молекули оксиду, мають однаковий ступінь окиснення; в оксидах кисень завжди має від'ємний ступінь окиснення, що дорівнює 2—*.

За фізичними властивостями оксиди дуже різноманітні. Так, за звичайних умов більшість із них тверді речовини, деякі газуваті або рідкі. Густина, температура топлення і кипіння оксидів змінюються у досить широких межах.

За хімічним характером оксиди поділяють на *солетворні* й *несолетворні*. До несолетворних умовно належать CO , SiO , NO тощо. Солетворні оксиди бувають основні, кислотні та амфотерні.

Основними називають оксиди металів, гідрати яких є основами. Приклади основних оксидів: Na_2O , Ag_2O , Cu_2O , CaO , FeO , Bi_2O_3 , NiO , CoO тощо.

Кислотними називають оксиди, яким відповідають кислоти. До кислотних оксидів належать оксиди неметалів та оксиди металів зі ступенем окиснення металу 5+, 6+ та 7+. Приклади кислотних оксидів: B_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , V_2O_5 , ClO_3 , Mn_2O_7 тощо.

Амфотерними називають оксиди, яким відповідають амфотерні гідроксиди. Залежно від умов реакції амфотерні оксиди виявляють властивості як основних, так і кислотних оксидів. Приклади амфотерних оксидів: BeO , CuO , Al_2O_3 , VO_2 , SnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , PbO_2 тощо.

Дані про хімічні властивості оксидів залежно від ступеня окиснення елемента та формули відповідних їм кислот і гідроксидів наведено в табл. 17.

Хімічні властивості оксидів залежать від положення хімічного елемента в періодичній системі. Зміну властивостей оксидів можна спостерігати в межах груп і періодів. Так, елементи другого періоду утворюють вищі оксиди, властивості яких закономірно змінюються від основного Li_2O через амфотерний BeO до кислотних B_2O_3 , CO_2 , N_2O_5 . Елементи третього періоду також утворюють основні (Na_2O , MgO), амфотерні (Al_2O_3) і кислотні (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7) оксиди. При переході до великих періодів зміна хімічних властивостей в оксидів спостерігається в межах рядів: четвертий ряд — K_2O , CaO (основні оксиди), Sc_2O_3 , TiO_2 (амфотерні), V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 (кислотні); п'ятий ряд — Cu_2O (основний), ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2 (амфотерні), As_2O_5 , SeO_3 (кислотні).

Отже, в межах малих періодів і рядів великих періодів зі збільшенням атомної маси хімічних елементів властивості вищих оксидів змінюються від основних через амфотерні до кислотних.

*Такі бінарні сполуки хімічних елементів з Оксигеном, як Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , U_3O_8 тощо, належать до змішаних оксидів, оскільки вони мають елементи з різними ступенями окиснення, зокрема: $\text{Pb}_2\text{O}_3 = \text{PbPbO}_3$, $\text{Pb}_3\text{O}_4 = \text{Pb}_2\text{PbO}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{Mn}_2\text{MnO}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}(\text{FeO})_2$, $\text{U}_3\text{O}_8 = \text{U}(\text{UO}_4)_2$ (згідно з наведеною формою запису ці сполуки можна також віднести до солей). Сполука Флуору з Оксигеном OF_2 до оксидів не належить, оскільки містить Оксиген з додатним ступенем окиснення, що дорівнює 2+ і є флуоридом оксигену.

Таблиця 17. Хімічні властивості оксидів та відповідні їм форми кислот і гідроксидів

Ступінь окиснення елемента	Формула оксиду	Формула гідроксиду	Хімічні властивості оксидів		
			основні	амфотерні	кислотні
1	E_2O	$E(OH)$	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Cu*, Ag*, Au*, Tl, Hg*	—	Cl, Br
2	EO	$E(OH)_2$	Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Hg*, Eu, Sm, Yb, V, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni	Be, Zn, Cu, Sn, Pb, Pt, Pd	—
3	E_2O_3	$E(OH)_3$, $EO(OH)$	Y, La, Ac, Tl, Ce, Gd, Yb, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Bi, V, Mn, Re	Au, Al, Ga, In, Sc, Sb, Cr, Fe, Ni, Co, Ir, Rh	B, N, P, As
4	EO_2	$E(OH)_4$, $EO(OH)_2$	Th, U, Pu, Am, Cm, Np	Ce, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Mn, Re, Pt	C, Si, S, Se, Te, Cl
5	E_2O_5	$E(OH)_5$, $EO(OH)_3$, $EO_3(OH)$	Pa, Np, Pu	Nb, Ta, Mo, W	N, P, V, As, Sb, I
6	EO_3	$EO_2(OH)_2$	—	U, Np, Pu, Am, Mo, W	S, Se, Te, Cr, Mn*, Re, Fe*, Xe
7	E_2O_7	$EO_3(OH)$	—	—	Cl, Br*, I, Mn, Re
8	EO_4	$EO_3(OH)_2$	—	—	Os, Ru, Xe

*Хімічні елементи, для яких кислот і гідроксидів у вільному стані не добуто.

Зміну хімічних властивостей оксидів можна спостерігати і в межах груп періодичної системи. Наприклад, оксиди одновалентних елементів I і II груп (за винятком оксидів берилію і цинку) належать до основних. Вищі оксиди елементів підгруп Нітрогену, VI і VII груп належать до кислотних. Елементи, вищі оксиди яких виявляють амфотерні властивості, розміщені переважно в III і IV групах.

Зі збільшенням атомної маси хімічного елемента в межах підгруп зростають основні властивості відповідних оксидів. Таку закономірність можна спостерігати в головній і побічній підгрупах II групи: BeO — амфотерний, MgO , CaO , SrO , BaO , RaO — основні, ZnO — амфотерний, CdO , HgO —

основні, в головній підгрупі III групи: V_2O_3 — кислотний, Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 — амфотерні, Tl_2O_3 — основний оксид. В головній підгрупі IV групи карбон і силіцій утворюють кислотні оксиди CO_2 і SiO_2 , а решта елементів — амфотерні. Посилення основних властивостей оксидів зі збільшенням атомної маси хімічного елемента спостерігається і в інших підгрупах.

Зміну властивостей утворених оксидів можна спостерігати для одного й того самого елемента, якщо він утворює кілька оксидів. Так, хром утворює такі оксиди: CrO — основний, Cr_2O_3 — амфотерний, CrO_3 — кислотний.

Чим можна пояснити зміну хімічних властивостей оксидів у межах періодів і груп? Унаслідок взаємодії елементів E з Оксигеном утворюються сполуки з йонним або полярним ковалентним зв'язком. Тип хімічного зв'язку в оксидах переважно залежить від хімічної природи атома E , його заряду і розміру. Типові метали утворюють оксиди з йонним типом зв'язку. З послабленням металічних властивостей елементів E у сполуках $E\text{—O}$ спостерігається перехід від йонного зв'язку до ковалентного полярного з поступовим зниженням ступеня полярності. Отже, що більше зв'язок $E\text{—O}$ наближається до ковалентного, то сильніше виявляються кислотні властивості відповідних оксидів.

У межах періодів зі зростанням порядкового номера елемента E збільшується заряд ядра атома і зменшується його радіус. Це призводить до того, що зв'язок між елементами E і оксигеном змінюється від йонного до полярного ковалентного, а характер оксидів — від основних через амфотерні до кислотних.

У межах груп зі зростанням порядкового номера атома елемента E ступінь його окиснення не змінюється, але радіус зростає. Це зумовлює послаблення зв'язку $E\text{—O}$, тобто він стає більш полярним ковалентним (або йонним) і в межах підгруп посилюються основні властивості оксидів.

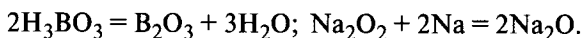
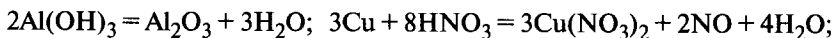
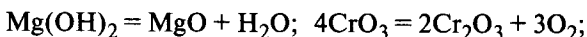
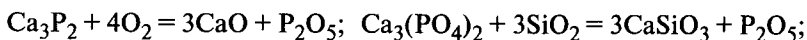
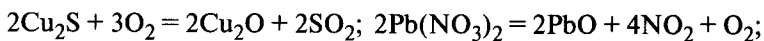
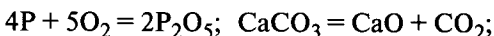
Зміну хімічних властивостей оксидів для одного й того самого елемента можна пояснити тим, що зі збільшенням ступеня окиснення атома елемента E зменшується його радіус. Унаслідок цього тип хімічного зв'язку в оксидах змінюється від йонного до полярного ковалентного. Тому оксиди, в яких ступінь окиснення металу нижчий, — основні, вищий — кислотні, проміжний — амфотерні.

Номенклатура оксидів. Назва оксидів складається із слова «оксид» і назви хімічного елемента. Якщо елемент утворює кілька оксидів, то ступінь окиснення елемента зазначається в дужках римською цифрою (для максимального ступеня окиснення, що відповідає номеру групи, його можна не вказувати за умовчанням). Можливим є також спосіб утворення назв оксидів, в яких підкреслюється кількість атомів оксигену, що припадає на один атом іншого хімічного елемента. При цьому на перше місце ставлять назву елемента, а потім слово оксид з відповідним числівниковим префіксом (моно-, ди-, три-, тетра- тощо). Також традиційно ставити можна на перше місце слово оксид, а на друге — назву відповідного хімічного елемента в родовому відмінку, наприклад: N_2O — нітроген(I) оксид; NO —

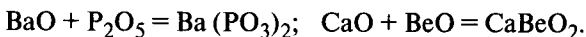
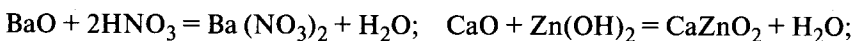
нітроген(II) оксид, або моноксид нітрогену; N_2O_3 — нітроген(III) оксид; NO_2 — нітроген(IV) оксид, або нітроген діоксид; N_2O_5 — нітроген(V) оксид; CrO_3 — хром(VI) оксид, або триоксид хрому; Cl_2O_7 — оксид(VII) хлору; OsO_4 — осмій(VIII) оксид, або осмій тетраоксид.

Деякі метали утворюють з киснем сполуки незвичайного складу: V_4O , Cr_3O , Ti_6O тощо. Назви таких сполук: V_4O —тетраванадій оксид, Ti_6O — гексатитан оксид.

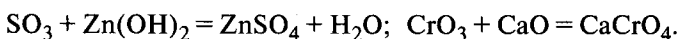
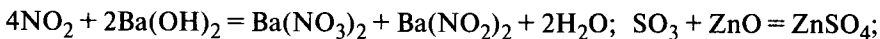
Методи добування оксидів. Оксиди елементів утворюються внаслідок нагрівання простих речовин з киснем або повітрям; під час розкладання основ, кислот, амфотерних гідроксидів, солей кисневмісних кислот; випалювання сульфідів, фосфідів, спалювання горючих водневих сполук; взаємодії кислот-окисників з металами та неметалами, солей деяких металів з лугами, кислотами, оксидами тощо. Наводимо приклади реакцій, за якими можна добути відповідний оксид:



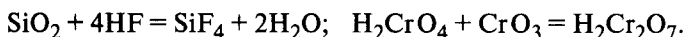
Хімічні властивості оксидів. Більшість основних оксидів безпосередньо з водою не взаємодіє. Лише оксиди найактивніших металів — калію, натрію, кальцію та деяких інших взаємодіють з водою, утворюючи розчинні у воді основи — луги. Деякі основні оксиди (MgO , La_2O_3) взаємодіють з водою, утворюючи нерозчинні основи. Основні оксиди взаємодіють із кислотами, амфотерними гідроксидами, кислотними й амфотерними оксидами з утворенням солей:



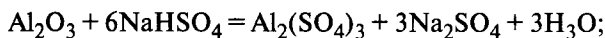
Багато кислотних оксидів взаємодіють з водою, утворюючи відповідні кислоти. Характерною ознакою кислотних оксидів є їх здатність взаємодіяти з основними й амфотерними оксидами, основами, амфотерними гідроксидами, утворюючи відповідні солі, наприклад:



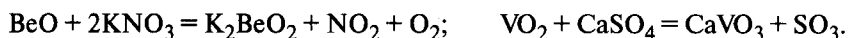
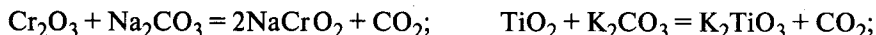
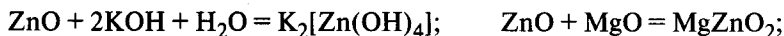
Кислотні оксиди здатні взаємодіяти з кислотами без утворення солей:



Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють, а з кислотами та кислотними оксидами вони взаємодіють як основні. Такі амфотерні оксиди, як Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , що погано розчиняються у розведених розчинах кислот, виявляють основні властивості під час нагрівання з концентрованими кислотами або стопленні їх з солями, наприклад NaHSO_4 або $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



Амфотерні оксиди виявляють кислотні властивості під час взаємодії з водними розчинами лугів або стопленні (сплавленні) з оксидами, гідроксидами, карбонатами активних металів та іншими солями, утвореними леткими кислотними оксидами або термічно нестійкими:

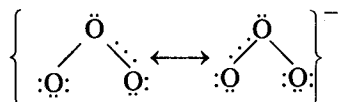


§ 67. ПЕРОКСИДИ, НАДПЕРОКСИДИ, ОЗОНІДИ

До бінарних сполук хімічних елементів з Оксигеном належать також пероксиди, надпероксиди (супероксиди), озоніди. В молекулах пероксидів атоми Оксигену з'єднані між собою в аніон O_2^{2-} , будову якого можна зобразити графічно $[\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}]^{2-}$ (див. розд. 10) з довжиною зв'язку $\text{O}-\text{O}$, що дорівнює 0,149 нм. Пероксиди можуть утворювати як метали, так і неметали. Наприклад, H_2O_2 , K_2O_2 , CaO_2 , NO_3 , CrO_5 тощо. Тверді пероксиди металів I і II груп періодичної системи можна розглядати як солі слабкої кислоти H_2O_2 . Кристалічні ґратки їх складаються з йонів металу і пероксид-йонів O_2^{2-} .

У молекулах надпероксидів атоми оксигену з'єднані між собою в аніон O_2^- $[\ddot{\text{O}}\text{:}\ddot{\text{O}}:]^-$ з довжиною зв'язку $\text{O}-\text{O}$, що дорівнює 0,132—0,135 нм. Наприклад: NaO_2 , KO_2 , $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$ тощо.

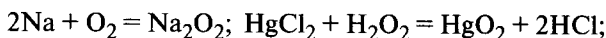
У молекулах озонідів атоми оксигену з'єднані між собою в аніон O_3^- , який графічно подають так:



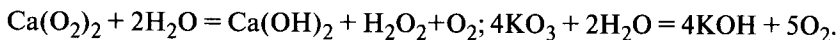
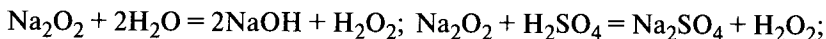
Озоніди утворюють лужні метали — MeO_3 . Вони складаються з йонів металу та озонід-йонів з довжиною зв'язку $O-O$, що дорівнює 0,134 нм. Наявність у йоні O_3^- неспареного електрона зумовлює парамагнетизм та забарвлення (червоний колір) озонідів.

Номенклатура. Назви бінарних сполук хімічних елементів, що містять аніони O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- , утворюються з назв елементів і відповідних слів: пероксид, надпероксид, озонід. Наприклад: CaO_2 — кальцій пероксид, KO_2 — калій надпероксид, CsO_3 — цезій озонід.

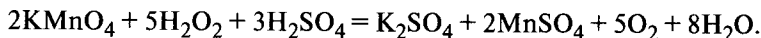
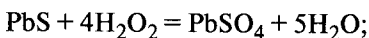
Методи добування пероксидів, надпероксидів, озонідів. Пероксиди утворюються під час спалювання лужних, лужноземельних металів, оксидів лужноземельних металів у кисні; при взаємодії пероксидоводню з гідроксидом або сіллю металу; озону з деякими оксидами неметалів і гідроксидами металів, наприклад:



Хімічні властивості пероксидів, надпероксидів, озонідів. Пероксиди лужних металів Me_2O_2 , лужноземельних MeO_2 надпероксида та озоніди взаємодіють з водою і кислотами, наприклад:



На практиці пероксида використовують як окисники та відновники, наприклад:



§ 68. ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК $E(OH)_x$ ЗАЛЕЖНО ВІД ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ХІМІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА E

Більшість оксидів прямо або посередньо утворюють сполуки з водою, склад яких можна виразити загальною формулою $E(OH)_x$ або $EO_{y/2}(OH)_x$, де x або $y + x$ — валентність хімічного елемента E .

Залежно від хімічної природи елемента E сполуки $E(OH)_x$ та $EO_{y/2}(OH)_x$ поділяють на основи, кислоти та амфотерні гідроксида. Належність сполук до певного класу зумовлена його дисоціацією, що залежить від полярності валентних зв'язків $E-O$ та $O-H$. Якщо елемент характеризується різко вираженими металічними властивостями, то зв'язок між ним і киснемом — полярний (з переходом до йонного), тоді як зв'язок $O-H$ мало-

полярний ($E(\text{OH})_x$ — основа). Навпаки, якщо елемент E має різко виражені неметалічні властивості, то зв'язок між ним і Оксигеном — малополярний, а зв'язок O—H — полярний ($E(\text{OH})_x$ або $\text{EO}_{y/2}(\text{OH})_x$ — кислота). Якщо полярності зв'язків E—O та O—H дуже близькі, то дисоціація можлива в обох напрямках ($E(\text{OH})_x$ або $\text{EO}_{y/2}(\text{OH})_x$ — амфотерний гідроксид).

Міцність зв'язків E—O та O—H у сполуках $E(\text{OH})_x$ $\left\{ \text{EO}_{y/2}(\text{OH})_x \right\}$ змінюється в межах періодів і груп періодичної системи. В межах періоду зі збільшенням порядкового номера хімічного елемента E зростає заряд атома і зменшується його розмір. При цьому зв'язок E—O стає більш міцним (малополярним), а зв'язок O—H — полярним. Це зумовлює те, що можливість дисоціації сполуки $E(\text{OH})_x$ з відщепленням йонів OH^- зменшується. Тобто в межах періоду періодичної системи основні властивості сполук $E(\text{OH})_x$ послаблюються, а кислотні — посилюються. Наприклад, у третьому періоді: NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — основи, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — амфотерний гідроксид, H_2SiO_3 — слабка кислота, H_3PO_4 — кислота середньої сили, H_2SO_4 , HClO_4 — сильні кислоти.

У межах груп зі збільшенням порядкового номера хімічного елемента E заряд його атома не змінюється, а розмір зростає. Це призводить до того, що зв'язок E—O стає більш полярним, а O—H — малополярним. Тобто в межах груп спостерігається закономірне послаблення кислотних та посилення основних властивостей сполуки $E(\text{OH})_x$. Наприклад, у III групі: H_3BO_3 $\left\{ \text{B}(\text{OH})_3 \right\}$ — кислота, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — амфотерні гідроксида, $\text{In}(\text{OH})_3$ — амфотерний гідроксид з переважанням основних властивостей, $\text{Tl}(\text{OH})_3$ — основа.

Хімічні властивості сполук $E(\text{OH})_x$ $\left\{ \text{EO}_{y/2}(\text{OH})_x \right\}$ залежать від валентності хімічного елемента E . Оскільки збільшення ступеня окиснення атома елемента E пов'язане зі збільшенням його заряду і зменшенням розміру атома, можна чекати, що для одного й того самого елемента, який утворює кілька сполук $E(\text{OH})_x$, останні будуть мати різні хімічні властивості. Наприклад: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ — основи, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ — амфотерний гідроксид, HMnO_4 $\left\{ \text{MnO}_3(\text{OH}) \right\}$ — кислота.

§ 69. ОСНОВИ

Основами називають сполуки, негативно зарядженою частиною в яких є гідроксид-йони OH^- . До складу основ входять йон металу (або група атомів NH_4^+ , TiO^{2+} , VO^{2+} , BiO^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, що відіграє роль металу)

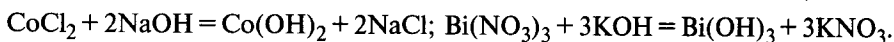
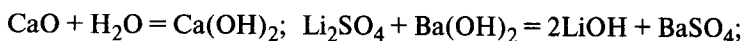
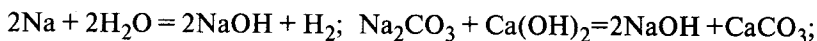
*Основи — сполуки, при розчиненні яких збільшується концентрація негативно заряджених йонів розчинника. З погляду теорії електролітичної дисоціації основи — електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням лише одного типу аніонів — гідроксид-йонів.

та гідроксид-йони, кількість яких дорівнює валентності металу. Загальна формула основ $Me(OH)_x$. Приклади основ: $LiOH$, $Ba(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ тощо.

Кількість гідроксид-йонів в основі, що здатні заміщуватися на кислотні залишки з утворенням солей, визначає її *кислотність*. Тому основи бувають однокислотні ($NaOH$, $NH_3 \cdot H_2O$), двокислотні ($Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_2$), трикислотні ($Bi(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Mn(OH)_3$), чотирикислотні ($Th(OH)_4$). Оскільки зі збільшенням ступеня окиснення хімічного елемента основні властивості його оксиду послаблюються, відома невелика кількість чотирикислотних основ, але п'ятикислотні та шестикислотні невідомі.

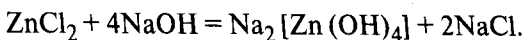
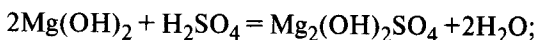
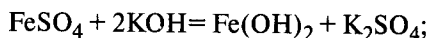
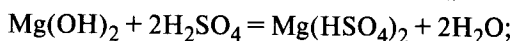
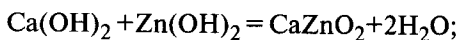
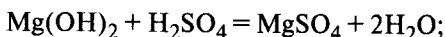
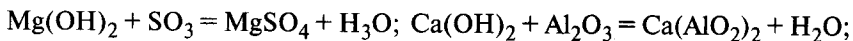
Номенклатура основ. Назви основ утворюють зі слова «гідроксид», що вказує на наявність йонів OH^- , та назви металу (або металоподібної групи). Якщо один метал утворює кілька основ, після назви металу в дужках римською цифрою позначають ступінь його окиснення. Наприклад: $Mn(OH)_2$ — манган (II) гідроксид, $Mn(OH)_3$ — манган(III) гідроксид. Розчинні у воді основи називають *лугами*.

Методи добування основ. Основи утворюються під час взаємодії лужних, лужноземельних металів та їх оксидів з водою. Добування основ з відповідних розчинних солей за реакціями подвійного обміну з лугами є найпоширенішим методом добування нерозчинних у воді основ. Приклади реакцій, за якими утворюються основи:



Для добування розчинних основ у промисловості використовують електроліз водних розчинів солей лужних металів.

Хімічні властивості основ. Усі основи поділяють на розчинні (луги) та не розчинні у воді. Розчинними є основи, утворені лужними, лужноземельними металами, амонієм, талієм(I), складними групами атомів $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ тощо. Розчини лугів роз'їдають тваринні й рослинні тканини, зумовлюють зміну забарвлення індикаторів. Основи взаємодіють з кислотами, кислотними й амфотерними оксидами та гідроксидами, солями:



§ 70. КИСЛОТИ

Кислоти* — це сполуки, що містять йони гідрогену, здатні заміщуватися на метал (або металоподібну групу атомів) та утворювати при цьому солі. До складу кислот входять йон (або кілька йонів) гідрогену та кислотний залишок.

Кількість йонів гідрогену в молекулі кислоти, здатних заміщуватися на метал або металоподібну групу атомів з утворенням солей, визначає її основність. Розрізняють кислоти одноосновні (HNO_3 , HCl , HClO), двоосновні (H_2SO_4 , H_2S , H_2CO_3), трьохосновні (H_3PO_4), чотирьохосновні ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_4SiO_4), п'ятиосновні (H_5IO_6), шестиосновні (H_6TeO_6). Однак у деяких кислотах кількість атомів гідрогену не відповідає їх основності, наприклад H_3PO_3 — двоосновна, а H_3PO_2 — одноосновна кислота.

Групу атомів, що залишається після відщеплення від молекули кислоти йонів гідрогену, називають *кислотним залишком*. Так, HSO_4^- і SO_4^{2-} відповідно одновалентний і двовалентний залишки сульфатної кислоти.

За хімічним складом розрізняють безкисневі, звичайні кисневмісні, полізо-, полігетеро-, зокрема, перокси-, нітридо-, сульфідокислоти (тіокислоти) тощо. До безкисневих кислот належать HCl , HBr , HI , H_2S , H_2Se , HCN , HSCN тощо.

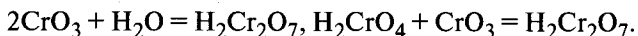
Звичайні кисневмісні кислоти є гідратами кислотних оксидів. Деякі кислоти (H_3PO_2 , HBrO_3 тощо) не мають відповідних кислотних оксидів. Утворення звичайних кисневмісних кислот можна уявити як продукт приєднання однієї або кількох молекул води до молекули кислотного оксиду. При цьому утворюються кислоти з різною основністю, наприклад, H_2SO_4 ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), H_6TeO_6 ($\text{TeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$).

Зміну форми вищих кисневмісних кислот неметалів у межах однієї групи (IV — H_2CO_3 , H_4SiO_4 ; V — HNO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 ; VI — H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_6TeO_6 ; VII — HClO_4 , H_5IO_6) можна пояснити тим, що зі збільшенням порядкового номера неметалу збільшується радіус його атома, тому біля нього може розміститися більше груп — OH . Це призводить до того, що в межах груп основність кислот збільшується. В межах періодів зі збільшенням порядкового номера неметалу його заряд збільшується, а радіус атома зменшується. Це зумовлює те, що в межах періодів основність кислот зменшується, наприклад: II період — H_3BO_3 , H_2CO_3 , HNO_3 ; III період — H_4SiO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 ; V період — H_6TeO_6 , H_5IO_6 , H_4XeO_6 .

Відомо багато кисневмісних кислот, молекули яких містять не один, а кілька кислотних залишків. Такі кислоти називають *полікислотами*, які, у свою чергу, поділяють на ізополікислоти та гетерополікис-

*Кислоти — сполуки, при розчиненні яких збільшується концентрація позитивно заряджених йонів розчинника. З погляду теорії електролітичної дисоціації кислоти — електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням лише одного типу катіонів — гідратованих гідроген-йонів.

л о т и. *Ізополікислоти* — це продукт приєднання кількох молекул кислотного оксиду до молекули води, приєднання до кисневмісної кислоти її оксиду, продукт заміщення (часткового або повного) атомів кисню на аніон тієї самої кислоти. Наприклад:



У молекулах ізополікислот атоми кислотоутворювального елемента сполучені між собою містковим атомом кисню. Здатність до утворення ізополікислот виявляють елементи побічних підгруп V і VI груп періодичної системи, Сульфур, Фосфор, Силіцій тощо.

Гетерополікислоти — це похідні звичайних кисневмісних кислот, в яких кисень (частково або повністю) заміщений на залишки інших кислот, найчастіше MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$, WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$, VO_3^- , F^- , S^{2-} , O_2^{2-} тощо. Наприклад, гетерополікислота $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ — похідна від H_3PO_4 , в якій атоми кисню заміщені на залишки ізополікислоти $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$.

Сульфідокислоти (тіокислоти) — це похідні звичайних кисневмісних кислот, в яких один або кілька атомів кисню заміщені на аніон S^{2-} , наприклад сульфідосульфатна $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Пероксокислоти у своєму складі містять пероксидогрупу $-\text{O}-\text{O}-$ (одну або кілька). Їх можна розглядати як похідні звичайних кисневмісних кислот, в яких кисень заміщений на пероксид-аніон O_2^{2-} . Кислоти H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ є продуктами заміщення одного атома кисню в кислотах H_2SO_4 та $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ на аніон O_2^{2-} .

Номенклатура кислот. Назви кисневмісних кислот утворюють із назви кислотоутворювального елемента (зокрема з назви аніона кислоти) із закінченням *-атна* і слова *кислота*. При цьому назва кислоти, в якій хімічний елемент виявляє вищий ступінь окиснення не потребує вказування ступеня окиснення. У разі відмінності ступеня окиснення кислотоутворювального (центрального атома) елемента від максимального (номера групи) після запису назви аніона кислоти без пробілу записують ступінь окиснення центрального атома в дужках, наприклад:

HNO_2 — нітратна (III) кислота; HClO — хлоратна(I) кислота;

HNO_3 — нітратна кислота; HClO_2 — хлоратна(III) кислота;

H_2SO_3 — сульфатна (IV) кислота; HClO_3 — хлоратна(V) кислота;

H_2SO_4 — сульфатна кислота; HClO_4 — хлоратна кислота.

Можна також використовувати раціональні назви — нітритна, гіпохлоритна, хлоритна або перхлоратна, від традиційних назв аніонів відповідних солей. Хоча іноді внаслідок використання раціональних назв виникає різночитання, наприклад, для HClO_4 можливий збіг назв: за систе-

матичною — хлоратна кислота і за раціональною — перхлоратна кислота (раціональна назва *хлоратна* відповідає HClO_3 тощо).

Якщо одному й тому самому ступеню окиснення хімічного елемента відповідають дві кислоти з різними основностями, то назва кислоти із нижчою основністю (з нижчим вмістом конституційної води) має префікс *мета-*, а з вищою — *орто-*: HPO_3 — метафосфатна ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$), H_3PO_4 — ортофосфатна ($\text{P}_2\text{O}_5 : 3\text{H}_2\text{O} = 1 : 3$).

Утворення назви кислот можливе за композиційною номенклатурою розбивання молекули кислоти на катіон (гідроген-йон) та аніон: HPO_3 — гідроген фосфат; H_3PO_2 — гідроген дигідридооксидофосфат (I).

За рекомендаціями IUPAC (Міжнародної спілки чистої і прикладної хімії) спосіб утворення назви кислоти ґрунтується на адитивній номенклатурі, виходячи з орієнтування (координації) різних груп кислоти навколо кислотоутворювального елемента: $\text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{HO})_3\text{PO}$ — тригідроксидооксидофосфор; $\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{HO})\text{SO}_2$ — дигідроксидодіоксидосульфур; $\text{H}_3\text{PO}_3 = (\text{HO})_2\text{HPO}$ — гідродигідроксидооксидофосфор(III). За останнім способом правильніше називати погано дисоційовані кислоти, що таким чином підкреслюється, наприклад: $\text{H}_2\text{SiO}_3 = (\text{HO})_2\text{SiO}$ — дигідроксидоксидосиліцій.

Назва ізополікислоти утворюється із назв відповідних звичайних кисневмісних кислот, похідними яких вони є, додаючи числівники *ди-*, *три-*, *тетра-* тощо, що вказують на кількість атомів кислотоутворювального елемента в молекулі ізополікислоти ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — дисульфатна кислота, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ — трихроматна кислота).

При утворенні назви гетерополікислоти вказується кількість і назва залишків іншої кислоти, що заміщують атоми Оксигену у вихідній кисневмісній кислоті, та її назва ($\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ — тетракіс(тримолібдато)ортофосфатна кислота).

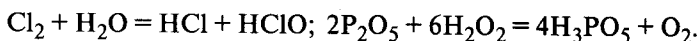
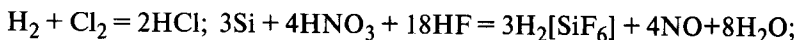
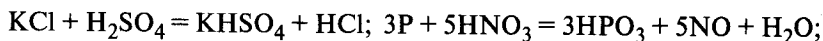
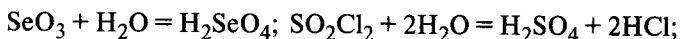
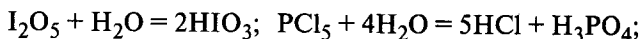
Назва сульфідо- (*тіо-*) і пероксидокислоти утворюється із назви відповідних кисневмісних кислот, похідними яких вони є, додаючи відповідні префікси *сульфідо-* (*тіо-*) або *пероксидо-* ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — сульфідосульфатна, H_2SO_5 — пероксидосульфатна кислота).

Назви безкиснево-вмісних кислот утворюють із назви аніона кислоти (для одноелементних аніонів це назва елемента із закінченням *-ід* або *-ид*): HCl — хлоридна кислота (гідроген хлорид), H_2S — сульфідна кислота (гідроген сульфід), HI — йодидна кислота (гідроген йодид).

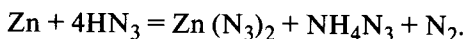
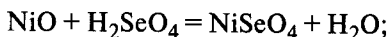
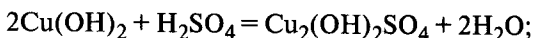
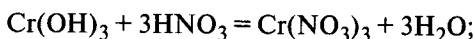
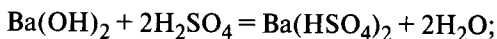
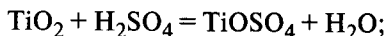
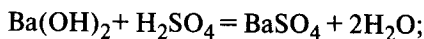
Безкиснево-вмісні кислоти традиційно називають *елементоводневими*: HBr — бромоводнева, H_2Se — селеноводнева, HI — йодоводнева.

Методи добування кислот. Кислоти добувають під час взаємодії кислотних оксидів з водою, окисненні простих речовин кислотами-окисниками або сумішшю кислот ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$, $\text{HF} + \text{HNO}_3$ тощо), за безпосередньої взаємодії деяких неметалів з воднем або взаємодії солі утвореної слабкою або легкою кислотою з більш сильними кислотами (або менш легкими при нагріванні), у процесі гідролізу галогенангідридів, активних неметалів

з водою, кисневмісних кислот або кислотних оксидів з перексководнем, а також використовують інші методи. Приклади хімічних реакцій утворення кислот:



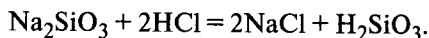
Хімічні властивості кислот. Найхарактернішою властивістю кислот є їх здатність взаємодіяти з основами з утворенням солей. Кислоти також утворюють солі під час взаємодії з основними й амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами і металами:



Взаємодія з металами суміші концентрованих кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ в об'ємному співвідношенні 1 : 3 зумовлює утворення комплексних кислот, наприклад:



Деякі кислоти реагують з солями, утворюючи нові сіль і кислоту, наприклад:



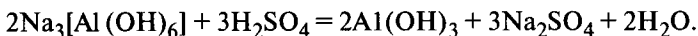
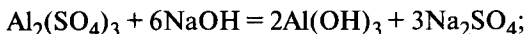
§ 71. АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ

Амфотерні гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_x$ — це гідрати амфотерних оксидів, які мають слабкі кислотні та основні властивості. Всі амфотерні гідроксиди погано розчиняються у воді. Їх добувають непрямими методами. Приклади амфотерних гідроксидів: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Au}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$,

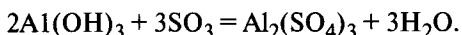
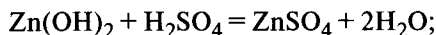
$\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{VO}(\text{OH})_2$ тощо.

Номенклатура амфотерних гідроксидів. За своїм складом і формою запису амфотерні гідроксиди не відрізняються від основ, тому назви їх утворюються аналогічно, тобто із слова «гідроксид» та назви металу, наприклад: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ — станум(II) гідроксид, або гідроксид стануму(II), $\text{Sn}(\text{OH})_4$ — станум(IV) гідроксид.

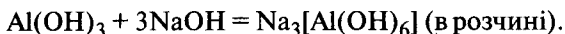
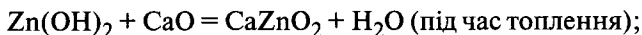
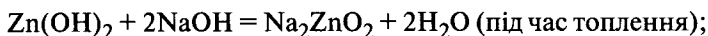
Методи добування амфотерних гідроксидів. Амфотерні гідроксиди добувають за реакціями відповідних солей з кислотами або лугами в еквівалентних кількостях (щоб уникнути розчинення гідроксиду в надлишку лугу або кислоти):



Хімічні властивості амфотерних гідроксидів. Амфотерні гідроксиди взаємодіють з кислотами і кислотними оксидами, виявляючи основні властивості та утворюючи при цьому солі, наприклад:



Амфотерні гідроксиди взаємодіють з основами та основними оксидами з утворенням солей, виявляючи при цьому кислотні властивості, наприклад:



§ 72. СОЛІ

Солі — речовини, що є продуктами повного або часткового заміщення йонів гідрогену кислоти на метал або гідроксильних груп основ (амфотерних гідроксидів) на кислотні залишки.

За хімічними властивостями і складом солі поділяють на середні, подвійні, кислі, основні (комплексні солі буде розглянуто окремо).

*Середні солі** — продукти повного заміщення йонів гідрогену кислоти на катіони металів (або металоподібної групи атомів) або гідроксид-йонів основ (амфотерних гідроксидів) на кислотні залишки. Солі, що утворюються при заміщенні йонів гідрогену багатоосновної кислоти на катіони різних

*З погляду теорії електролітичної дисоціації, солі — електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням катіонів, що відрізняються від йона гідрогену, та аніонів, відмінних від гідроксид-йона.

металів або гідроксид-іонів багатокислотної основи (амфотерного гідроксиду) на різні кислотні залишки, називають *подвійними*. До подвійних солей належать галуни, загальна формула яких $MeE(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($Me—Na^+$, K^+ , NH_4^+ ; $E—Al^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+}), $MgNH_4PO_4$, $Ca(OCl)Cl$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $KNaSO_4$ тощо. Подвійні солі можуть бути лише в твердому стані.

Кислі солі — продукти неповного заміщення йонів водню багатоосновної кислоти на катіони металів ($NaHSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ тощо).

Оснóвні солі — продукти неповного заміщення гідроксид-йонів основ або амфотерних гідроксидів кислотними залишками ($Fe(OH)SO_4$, $Fe(OH)_2Cl$, $Bi(OH)(NO_3)_2$, $Bi(OH)_2NO_3$ тощо). Під час дегідратації основних солей утворюються окисосоли (у разі термічностійких аніонів), що містять у своєму складі йон металу, один або кілька атомів кисню та кислотний залишок.

Номенклатура солей. Назва солі утворюється з кількох (двох або більше) слів: із назви катіонів, які утворюють сіль, в алфавітному порядку та назви аніонів (також в алфавітному порядку), наприклад: KNO_3 — калій нітрат; $NaAl(SO_4)_2$ — алюміній натрій сульфат; $Ca(OCl)Cl$ — кальцій хлорат(I) хлорид; $Mg(H_2PO_4)$ — магній дигідрогенфосфат; $Sb(OH)_2Br$ — стибій бромід дигідроксид. Крім того, традиційно можна складати назви з назви аніона кислоти в називному відмінку та назви металу в родовому відмінку, наприклад: $CaSO_4$ — сульфат кальцію; $KClO_3$ — хлорат калію, тощо.

Якщо метал виявляє різні ступені окиснення та утворює кілька середніх солей, то в їхніх назвах ступінь окиснення металу зазначають римською цифрою в дужках, наприклад: $CrSO_4$ — хром(II) сульфат; $Cr_2(SO_4)_3$ — хром(III) сульфат.

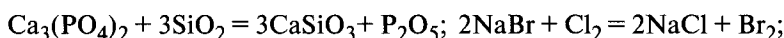
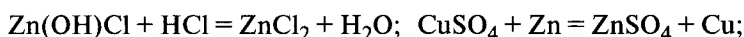
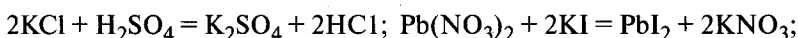
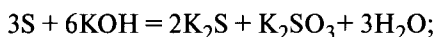
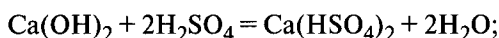
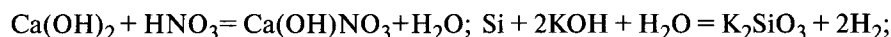
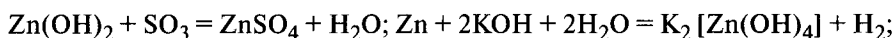
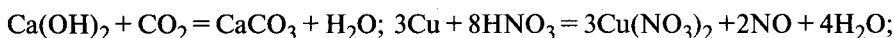
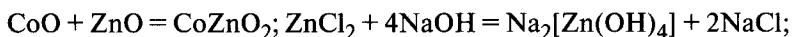
Назви подвійних солей утворюють так само, як і назви середніх солей: $CaNH_4AsO_4$ — амоній кальцій арсенат, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O = (NH_4)_2SO_4 \times Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ — діамоній ферум сульфат — вода (1/6) = амоній сульфат-ферум(III) сульфат — вода (1/12). Деякі середні солі зберегли свої технічні назви: Na_2CO_3 — сода, KNO_3 — калійна селітра, K_2CO_3 — поташ, $KClO_3$ — бертолетова сіль, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — залізний купорос тощо.

Назва кислій солі утворюється із назви аніонів кислот, металу та префікса *гідроген-*, який підкреслює наявність йонів водню в їх складі. Якщо молекула солі містить не один, а кілька йонів водню, то до її назви додають числівники *ди-*, *три-*, *тетра-*, що вказують кількість цих йонів, наприклад: Na_2HPO_4 — натрій гідрогенортофосфат, NaH_2PO_4 — натрій дигідрогенортофосфат.

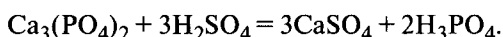
Назва оснóвної солі утворюється із назви аніонів кислот, металу та префіксів *гідроксо-* або *оксо-*, що підкреслюють наявність гідроксид-йонів або атомів кисню в їх складі. Якщо молекула оснóвної солі містить кілька гідроксид-йонів або атомів кисню, то до її назви додають числівники *ди-*, *три-*, *тетра-*, що вказують їх число, наприклад: $Al(OH)Cl_2$ — алюміній

гідроксид хлорид, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — алюміній дигідроксид хлорид (для підкреслення поганої дисоціації груп AlOH^{2+} та $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ назви можна будувати за адитивною номенклатурою — гідроксидоалюміній дихлорид та дигідроксидоалюміній хлорид), Mg_2OCl_2 — димагній оксид дихлорид (оксидо-димагній дихлорид).

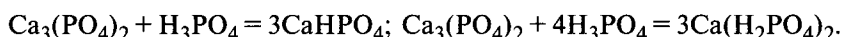
Методи добування солей. Методів добування солей відомо багато, але найважливішими з них є такі: взаємодія основних оксидів з кислотними або амфотерними; основних та амфотерних оксидів з кислотами; кислотних оксидів з основами або амфотерними гідроксидами; основ або амфотерних гідроксидів з кислотами; взаємодія солей з кислотами (кислотними оксидами), основами (основними оксидами); металів з кислотами і неметалів з лугами; за реакціями подвійного обміну між солями; за реакціями витіснення одного металу або неметалу з їх солей; за безпосередньої взаємодії елементів; під час термічного розкладання одних солей можуть утворюватись інші. Приклади реакцій добування солей:



Хімічні властивості солей. Середні солі можуть взаємодіяти з кислотами з утворенням іншої кислоти і солі:



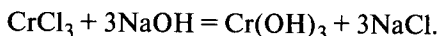
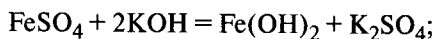
Якщо на середні солі багатоосновної кислоти подіяти однойменною кислотою, то утворюються кислі солі:



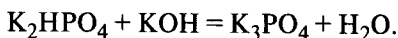
Взаємодія основних солей з кислотами зумовлює утворення середніх солей:



У водних розчинах середні солі можуть реагувати з лугами з утворенням іншої солі та основи або амфотерного гідроксиду:



Під час взаємодії розчинів кислих солей з лугами утворюються середні солі:



Хімічно активні метали можуть витіснити з водних розчинів солей менш активні метали:



Усі солі, крім утворених сильними кислотами та основами, зазнають гідролізу.

Крім простих солей (середніх, подвійних, кислих, основних) існують складні солі, які називають *координаційними*, або *комплексними*.

§ 73. КООРДИНАЦІЙНІ (КОМПЛЕКСНІ) СПОЛУКИ

Координаційними (комплексними) називають хімічні сполуки, кристалічні ґратки яких складаються з комплексних груп, утворених унаслідок взаємодії іонів або молекул, здатних існувати самотійно.

Під час дії амоніаку на водний розчин купрум (II) сульфату утворюються комплексні катіони — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а з водного розчину можна виділити координаційну сполуку $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. У воді аргентум ціанід AgCN погано розчиняється, але за наявності калій ціаніду легко переходить у розчин унаслідок утворення комплексного аніона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. З цього розчину можна виділити координаційну сіль $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Наукова теорія, що пояснює будову і властивості координаційних сполук, була сформульована в 1893 р. швейцарським хіміком А. Вернером. Головним у теорії Вернера є визнання центричної будови координаційних сполук. Згідно з цією теорією, всі групи, що входять до складу координаційної сполуки, певним чином розміщені навколо одного атома (комплексоутворювач), названого Вернером центральним атомом (центральним йоном). У координаційних сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ і $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ центральними відповідно є йони Cu^{2+} і Ag^+ .

Центральними атомами можуть бути майже всі хімічні елементи періодичної системи. Найбільш активними комплексоутворювачами є *d*-метали, зокрема, платинові (Pt, Pd), елементи родини Феруму (Fe, Co, Ni), підгруп Купруму (Cu, Ag, Au), Цинку (Zn, Cd, Hg). Катіони, що найлегше утворюють координаційні сполуки, мають незавершений або 18-електронний (зовнішній) енергетичний рівень. Найменшу здатність до комплексоутворення виявляють лужні та лужноземельні метали.

Центральними атомами в координаційних сполуках можуть бути також і неметали, наприклад, бор ($K[B\text{F}_4]$), силіцій ($K_2[\text{SiF}_6]$), фосфор ($K[\text{PF}_6]$) тощо.

Молекули або йони, розміщені (координовані) навколо центрального атома, називають *лігандами*. В сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ та $K[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ лігандами є відповідно молекули амоніаку та йони CN^- . Разом з центральним атомом ліганди утворюють внутрішню координаційну сферу сполуки, яку при написанні беруть у квадратні дужки. Йони та інші частинки, розміщені за межами внутрішньої сфери, утворюють зовнішню сферу координаційної сполуки.

Заряд комплексного йона визначається алгебраїчною сумою зарядів простих йонів, що входять до його складу.

Важливою характеристикою лігандів є їх координаційна *ємність*, або *дентатність*, що визначається числом місць, які ліганди займають у внутрішній координаційній сфері комплексу. Ліганди бувають монодентатні (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^-), бідентатні ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-}) тощо.

Число, яке показує, скільки лігандів координується навколо центрального атома, називають *координаційним**. Координаційне число (к. ч.) величина змінна і визначається природою центрального атома, лігандів, зовнішньою сферою сполуки, природою розчинника та зовнішніми умовами, в яких утворюється сполука.

Координаційні числа центрального атома в різних координаційних сполуках змінюються від 2 до 12. Сполуки з великими координаційними числами (8 і більше) трапляються дуже рідко. Найчастіше трапляються координаційні сполуки з координаційними числами 2, 4, 6. Координаційні числа показують не лише кількість лігандів, розміщених навколо центрального атома, а й як вони розташовані. Тобто координаційне число має просторову інтерпретацію, що відповідає просторовій будові координаційної сполуки.

Просторова інтерпретація координаційних чисел. Найважливішим висновком координаційної теорії А. Вернера є положення про просторовий характер координації лігандів центральним атомом. А. Вернер пояснив структуру деяких координаційних сполук на основі рівноцінності всіх лігандів у внутрішній координаційній сфері та даних про ізомери.

У координаційних сполуках з к. ч. 4 рівномірне розміщення чотирьох лігандів навколо центрального атома може бути реалізоване в кількох геометричних фігурах: квадраті, тетраедрі, тетрагональній і тригональній пірамідах. А. Вернер зробив висновок, що координаційному числу 4 відповідає модель квадрата, в центрі якого міститься центральний атом, а у вершинах розміщені ліганди. Подальші дослідження показали, що для сполук з к. ч. 4 найхарактерніші дві геометричні конфігурації: квадрат, тетраедр та їх ледь викривлені аналоги (рис. 47).

*Число зв'язків, за допомогою яких ліганди безпосередньо сполучені з центральним атомом, називають *координаційним числом*.

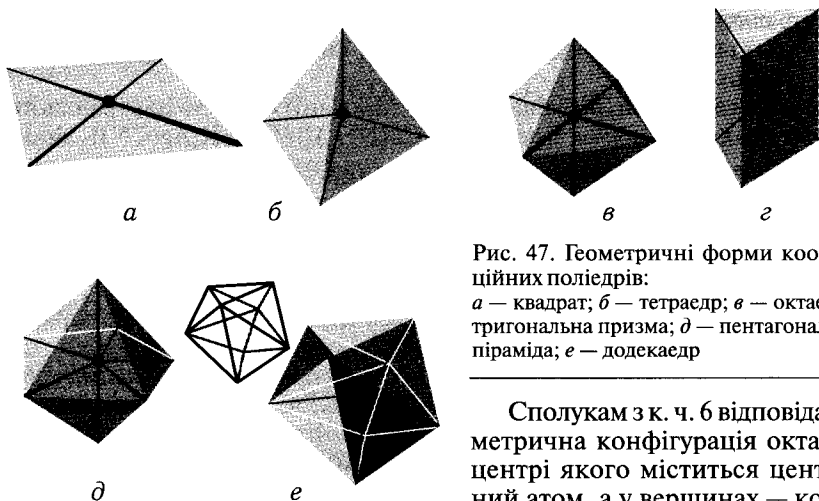


Рис. 47. Геометричні форми координаційних поліедрів:

a — квадрат; *б* — тетраедр; *в* — октаедр; *z* — тригональна призма; *д* — пентагональна біпіраміда; *e* — додекаедр

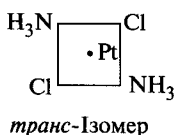
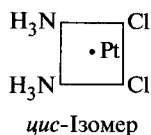
к.ч. 6 реалізується у вигляді тригональної призми і тетрагональної біпіраміди.

Значно менше є сполук з іншими координаційними числами. Для сполук з к. ч. 2 можливі дві геометричні конфігурації — лінійна і кутова, а для сполук з к. ч. 3 найхарактернішою є конфігурація трикутника і тригональної піраміди. Сполуки з к. ч. 5 за структурою поділяють на дві групи, які мають тетрагонально-пірамідальну і тригонально-біпірамідальну будову. Для сполук з к. ч. 7 можливі три геометричні фігури: одношарпкові — тригональна призма, октаедр і пентагональна піраміда. Сполуки з к. ч. 8 можуть мати такі геометричні структури: куб, квадратну антипризму, додекаедр. В основі будови сполук з к. ч. 9 лежить тригональна призма, у вершинах якої розміщуються шість лігандів, а інші три — навпроти центрів трьох вертикальних площин призми; центральний атом міститься в просторовому центрі призми. Вище наведено приклади координаційних поліедрів характерних для більшості координаційних сполук з к. ч. 4, 6, 7, 8 (рис. 47).

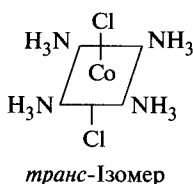
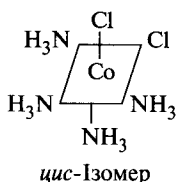
Ізомерія координаційних сполук. Кожна координаційна сполука має сталий кількісний склад і характеризується певним розміщенням лігандів навколо центрального атома. Зміна розміщення лігандів у межах однієї координаційної сфери, обмін їх місцями із зовнішніми йонами або зміна місця приєднання до центрального атома багатоатомного ліганду зумовлює зміну властивостей сполуки, тобто до ізомерії. Для координаційних сполук відомі такі види ізомерії: геометрична (*цис*-, *транс*-ізомерія), оптична, сольватна (гідратна), йонізаційна, координаційна, ізомерія зв'язку та ін.

Геометрична ізомерія в координаційних сполуках спостерігається тоді, коли ліганди у внутрішній сфері розміщуються по-різному відносно один

одного. Число геометричних ізомерів залежить від будови координаційної сполуки та від кількості неоднорідних лігандів, що містяться у внутрішній координаційній сфері сполуки. Наприклад, у сполуці $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, що має площинну структуру квадратної форми і характеризується к. ч. 4, два однакових ліганди можуть розміщуватися по ребру, тобто з одного боку (*цис*-ізомер), або по діагоналі (*транс*-ізомер):

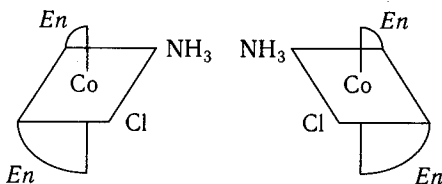


Для сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, що має к. ч. 6, геометричні ізомери мають такий вигляд:



Геометричні ізомери істотно відрізняються за фізичними, хімічними й біологічними властивостями. Зокрема, наведений вище *цис*-комплекс платини широко застосовують як протираковий препарат (торгова назва *цис*-платин), який переважно знищує хворі клітини, тоді як *транс*-ізомер однаково отруйний для хворих і здорових клітин, тому не є лікарським препаратом.

Оптичні ізомери відносяться один до одного як предмет і його дзеркальне зображення. Два оптичні ізомери обертають площину поляризації світла на однаковий кут, але один — праворуч, а інший — ліворуч. Наприклад, *цис*-ізомер катіона сполуки $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (*En* — етилендіамін — $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) буває у вигляді двох оптичних ізомерів:



За фізичними і хімічними властивостями оптичні ізомери майже не відрізняються один від одного, але біологічні властивості їх різняться — зазвичай біологічно активнішими є ліві ізомери.

Причина *сольватної ізомерії* — неоднаковий розподіл молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами координаційної сполуки.

Для кристалогідратів таку ізомерію називають *гідратною*. Наприклад, кристалогідрату хром(III) хлориду складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ відповідають чотири ізомери: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (синьо-фіалковий), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (блакитно-зелений), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (зелений), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (темно-зелений), які мають різні властивості, зокрема, різне забарвлення.

Йонізаційна ізомерія зумовлена різним розподілом кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами за певного емпіричного складу координаційної сполуки. Для сполуки емпіричного складу $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ відомо два йонізаційних ізомери: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

Якщо координаційна сполука складається з двох або більшого числа комплексів, то різні центральні атоми можуть обмінюватися своїми лігандами без зміни загального складу. У цьому і полягає *координаційна ізомерія*. Наприклад, відомі дві солі із загальним складом $\text{CrCo}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6$, які є координаційними ізомерами: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ і $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Ізомерія зв'язку може виявлятися тоді, коли ліганди містять два різних атоми, здатних координуватися з центральним атомом. Наприклад, у солях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ група ONO зв'язана з Co (III) через кисень, а група NO_2 — через нітроген.

Номенклатура координаційних сполук. У координаційній сфері спочатку називають ліганди (за абеткою), потім центральний атом (назва хімічного елемента без закінчення, якщо комплекс має позитивний заряд або незаряджений, і має закінчення *-ат*, якщо комплекс є аніоном). Координовані ліганди — кислотні аніони зберігають свою латинську назву, до якої додається закінчення *-о*, наприклад: F^- — флуоридо-, Cl^- — хлоридо-, SO_4^{2-} — сульфато-, CO_3^{2-} — карбонато-, NO_3^- — нітрато-, CN^- — ціанідо-, NCS^- — тиоціанато- тощо. Ліганди йони OH^- називають *гідроксидо-*, H^- — *гідридо*, O^{2-} — *оксидо*, S^{2-} — *сульфідо-*. Ліганди нейтральні молекули зберігають свою звичайну назву (етиламін, гідразин, піридин тощо), але амоніак позначають словом *амін*, а воду — *аква*, карбон монооксид — *карбоніл*. Якщо в координаційну сферу входять кілька однакових лігандів, то їх кількість позначають числівниковим префіксом *ди-*, *три-*, *тетра-* тощо. Після назви лігандів пишуть назву центрального атома, а ступінь його окиснення позначають римською цифрою в дужках без пробілу.

Якщо координаційна сполука нейтральна, то спочатку називають ліганди, а потім — комплексотворювач. Усю назву координаційної сполуки записують одним словом у називному відмінку, наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ — триамінтрихлоридокобальт.

Якщо координаційна сполука має складний комплексний катіон, то спочатку записують назву катіона, а потім назву аніона, наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ — діамінаргентум(I) перхлорат, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ — діакватетраамінкупрум(II) сульфат. Іноді їх називають традиційно: у називному відмінку записують назву аніона, а потім у родовому відмінку назву комплексного катіона. Назви аніона та катіона записують

окремо. Наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ — перхлорат діамінаргентуму(I), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ — сульфат діакватетраамінкупруму(II).

Назва координаційної сполуки з комплексним аніоном складається так: спочатку дають назву катіона, а потім — комплексного аніона, наприклад: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ — калій гексанітритокобальтат(III). Назву можна також давати традиційно — спочатку в називному відмінку записують назву комплексного аніона, а потім в родовому відмінку — позасферний катіон, наприклад: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ — гексанітритокобальтат(III) калію.

Запитання для самоконтролю

1. Схарактеризуйте основні типи оксигеновмісних бінарних сполук та їх властивості. Які ознаки покладено в основу їх класифікації?
2. Чи за однакових умов реагують амфотерні оксиди (гідроксиди) з лугами і кислотами?
3. Дайте визначення кислот, назвіть їх типи. Схарактеризуйте ознаки їх класифікації.
4. Які типи солей більше поширені в природі: середні, подвійні, кислі чи основні?
5. Які сполуки належать до координаційних (комплексних)? Поясніть роль центральних атомів і лігандів у їх складі.

РОЗДІЛ 7 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

§ 74. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Дисперсна система — це система, в якій одна речовина рівномірно розподілена в об'ємі іншої у вигляді дуже дрібних часточок. При цьому розрізняють два поняття — дисперсна фаза і дисперсійне середовище. *Дисперсна фаза* — це диспергована речовина, тобто частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої. *Середовище*, в якому рівномірно розподілена дисперсна фаза, називають *дисперсійним середовищем*. Наприклад, розчин цукру у воді — це дисперсна система, в якій цукор є дисперсною фазою, а вода — дисперсійним середовищем.

За ступенем дисперсності, тобто залежно від лінійних розмірів часточок дисперсної фази, дисперсні системи поділяють на грубодисперсні (мікрогетерогенні), в яких часточки мають розмір більш як 1 мкм (1 мкм = 10^{-6} м), і тонкодисперсні (ультрамикрогетерогенні), в яких розмір часточок дисперсної фази дорівнює 0,1—1 мкм.

До грубодисперсних систем належать суспензії та емульсії. Прикладом суспензії є система, що утворюється після збовтування глини чи крейди (CaCO_3) у воді, а емульсії — молоко, в якому дисперсною фазою є краплини жиру. Отже, *суспензія* — це система, в якій дисперсною фазою є тверда

речовина, а дисперсійним середовищем — рідина. *Емульсія* — дисперсна система, що складається з двох майже взаємно нерозчинних фаз, в яких і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище — рідини. Після відстоювання емульсія розділяється (розшаровується) на складові — дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Так, коли збовтати бензен з водою, то утворюється емульсія бензену у воді, але через деякий час така емульсія розділяється з утворенням двох шарів — верхнього (бензенового) і нижнього (води). Для того щоб запобігти розшаровуванню емульсій, тобто стабілізувати їх, в емульсії додають речовини — *емульгатори*, які надають емульсіям агрегатної стабільності.

Тонкодисперсні (ультрамікрогетерогенні) системи називають *колоїдними розчинами*. Термін «колоїдний» походить від грецького слова «колла», тобто подібний до клею. Оскільки розмір диспергованих часточок у колоїдних розчинах коливається від 1 до 100 нм, то їх можна побачити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа.

Більшість колоїдних розчинів є об'єктами нанотехнологій і викликають підвищений інтерес у сучасній науці.

§ 75. РОЗЧИНИ

Якщо речовина (дисперсна фаза) диспергована до розмірів молекул або йонів (менше ніж 1 нм), утворюється гомогенна система (розміри часточок дисперсної фази близькі до розмірів часточок дисперсійного середовища) — *істинний розчин*, або просто *розчин*. У розчинах між дисперговою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні поділу, і тому розчин є гомогенною системою. Відсутність поверхні поділу зумовлює також високу стійкість розчинів, чого не можна сказати про гетерогенні системи (суспензії, емульсії, колоїдні розчини), в яких є поверхні поділу. Протягом тривалого часу розчини не розділяються на складові компоненти і є термодинамічно стійкими.

Отже, *розчин* — *гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, що складається з двох або більшого числа компонентів*.

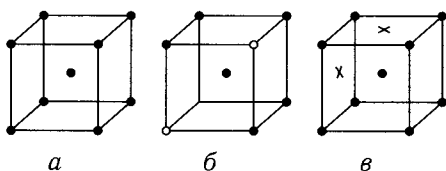
Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника (дисперсійного середовища) розчини бувають газоваті, тверді й рідкі.

Газуваті розчини — це суміші газів.

Гомогенні тверді розчини можуть утворювати прості речовини, солі, метали, оксиди та інші хімічні сполуки. Відомі тверді розчини двох типів — заміщення і входження, або вкорінення.

Тверді розчини заміщення утворюються під час кристалізації рідких розчинів, якщо компоненти розчину мають однотипну кристалічну ґратку, а часточки компонентів — близькі розміри. Наприклад, KCl і KBr, Ag і Au можуть утворювати тверді розчини, масові співвідношення між якими змінюються в широких межах (від 0 до 100 %). Тверді розчини утворюють пару речовин: силіцій і германій, золото і платина, сульфат K_2SO_4 і селенат K_2SeO_4 калію та ін. Зазвичай тверді розчини заміщення

Рис. 48. Схема кристалічних ґраток:
a — металу; *b* — твердого розчину заміщення;
в — твердого розчину вкорінення



- , ○ — $r_c: r_c \approx 1 \pm 0,15$
- , × — $r_c: r_c \approx 0,5$

легко утворюють ізоморфні речовини.

Тверді розчини входження утворюються внаслідок закріплення йонів, атомів або молекул однієї речовини в порожнинах між часточками іншої речовини, наприклад, розчин карбону в залізі (сталь).

Кристалічні ґратки металу і твердих розчинів заміщення і вкорінення зображено на рис. 48.

Рідкі розчини утворюються під час розчинення газуватих, рідких або твердих речовин у рідкому дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів, які належать до рідких однофазних систем, є найважливішим, оскільки більшість біологічних, геологічних і хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів. Велике значення мають розчини в будівельній справі, технології напівпровідників та інших галузях науки, техніки і промисловості.

У рідких розчинах розчинником зазвичай є рідини, зокрема вода. Незалежно від вмісту розчиненої речовини за розчинник вважають той компонент розчину, агрегатний стан якого не змінюється, тобто залишається рідким. Це насправді так, коли йдеться про розведені розчини. Високонцентровані розчини, в яких переважає вміст розчиненої речовини, розглядають як розчини води в іншому компоненті. Це, наприклад, системи етанол — вода з вмістом першого компонента 80—90 %, сіль — вода, яка є розчином води в розупорядкованій кристалічній ґратці електроліту.

§ 76. СОЛЬВАТАЦІЯ І ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РОЗЧИНЕННЯ

Розчини як дво- і полікомпонентні системи, склад яких може змінюватися в досить широких межах, нагадують механічні суміші. Проте змінність складу розчинів ще не означає, що між компонентами розчинів немає хімічної взаємодії.

Фізична теорія розчинів, основоположниками якої були видатні фізико-хіміки Я. Вант-Гофф (1852—1911) і С. Арреніус (1859—1927), розглядає процес розчинення як простий розподіл (диспергування) однієї речовини в усьому об'ємі іншої, а отже, властивості розчинів мають залежати лише від концентрації розчиненої речовини. За фізичною теорією розчинник — це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені часточки розчиненої речовини.

Згідно з хімічною теорією розчинів, розробленою Д. І. Менделєєвим, між компонентами розчину відбувається хімічна взаємодія. Утворення і

існування розчину неможливі без взаємодії між усіма часточками, що його утворюють. Розчин є динамічною системою, між компонентами якої відбувається безперервний обмін.

Важливим положенням хімічної теорії розчинів є твердження про рівноцінність компонентів розчину — розчинника і розчиненої речовини.

У своїх працях Д. І. Менделєєв довів, що в розчині є сполуки, які утворюються завдяки взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника. Такі сполуки називають *сольватами* (від лат. *solvent* — розчинник), а процес їх утворення внаслідок взаємодії компонентів розчину — *сольватацією*. Терміни «гідрати» і «гідратація» застосовують, якщо розчинником є вода.

Існування сольватів (гідратів) у розчині підтверджується виділенням відповідних сполук із розчинів у вигляді кристалосольватів або кристалогідратів. Якщо розчинити у воді безводні солі, наприклад CuSO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, то потім із розчину вони виділяються у вигляді кристалогідратів складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Подібно поведуть себе більшість солей та деякі представники інших класів неорганічних сполук. З неводних розчинів можна добути кристалосольвати, наприклад, CaCl_2 і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ з метиловим спиртом утворюють сольвати $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Про утворення сольватів або гідратів можна дізнатися за зовнішніми змінами, що відбуваються з розчинами, наприклад за зміною об'єму при розчиненні спиртів і сульфатної кислоти у воді, за зміною забарвлення розчину при розчиненні (білий купрум(II) сульфат CuSO_4 утворює сині розчини, а синій безводний CoCl_2 — рожеві розчини).

Унаслідок перебігу процесів сольватації або гідратації розчинення речовин у розчинниках супроводжується певним енергетичним ефектом. Зміну ентальпії при розчиненні одного моля речовини називають *ентальпією розчинення* цієї речовини у певному розчиннику. Тепловий ефект розчинення (екзо- чи ендотермічний) залежить від двох величин — енергії кристалічної ґратки речовини та енергії взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника (ентальпія сольватації). Процес розчинення супроводжується спочатку руйнуванням кристалічної ґратки речовини (витрачається енергія, що дорівнює за величиною енергії кристалічної ґратки речовини, але протилежна за знаком) і сольватацією (виділяється кількість теплоти, що дорівнює ентальпії сольватації). Якщо позначити енергію кристалічної ґратки E , а ентальпію сольватації ΔH_1 , то теплота розчинення ΔH_0 дорівнюватиме алгебраїчній сумі цих протилежних енергетичних ефектів:

$$\Delta H_0 = -E + \Delta H_1. \quad (27)$$

З рівняння (27) випливає, що розчинення речовини відбувається з виділенням теплоти (екзоефект), якщо ентальпія сольватації перевищує енергію кристалічної ґратки, тобто $\Delta H_1 > E$. При $E > \Delta H_1$ розчинення

супроводжується поглинанням теплоти (ендоефект). Прикладами ендотермічних процесів є розчинення KNO_3 , NH_4NO_3 , NaCl , KCl , KNCS тощо. Тому деякі з них використовують для добування охолодних сумішей. Навпаки, розчинення кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl і лугів NaOH , KOH відбувається з виділенням теплоти.

Отже, існування в розчинах і твердому стані сольватів (гідратів), а також теплові ефекти, що супроводжують процеси розчинення, свідчать про те, що розчини є проміжним станом між механічними сумішами і хімічними сполуками.

Сучасна теорія розчинів є поєднанням фізичних і хімічних теорій розчинів, основи якої було закладено також працями українських учених, зокрема Д. Коноваловим і В. Кістяківським.

§ 77. РОЗЧИННІСТЬ

Розчинність різних речовин у тому самому розчиннику або будь-якої речовини в різних розчинниках може коливатися у досить широких межах. *Кількісно розчинність (коефіцієнт розчинності) визначають вмістом речовини (концентрацією) в насиченому розчині.* Найчастіше розчинність визначають кількістю грамів речовини на 100 г розчинника. Насичені розчини характеризуються динамічною рівновагою (за сталої температури): нерозчинена речовина \leftrightarrow речовина в розчині.

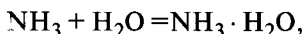
У таких розчинах міститься максимальна за певної температури кількість речовини. Отже, *насичений розчин* — це розчин, в якому досягнута межа насичення для певних зовнішніх умов (температури або тиску). Якщо розчин містить менше розчиненої речовини, ніж потрібно для насичення, то такий розчин називають *ненасиченим*. У ненасичених розчинах межа насичення не досягнута, але, змінюючи, наприклад, температуру розчину, можна її досягти.

Деякі речовини можуть утворювати так звані *пересичені розчини*, які за певної температури містять більше розчиненої речовини, ніж це зумовлено межею розчинення. Проте на відміну від насичених розчинів, які є термодинамічно стабільними системами, пересичений розчин — метастабільна (нестійка) система. Вони утворюються за повільного і обережного охолодження насичених розчинів деяких речовин. Тому після внесення в такий розчин затравки у вигляді кристала тієї самої речовини, що утворює пересичений розчин, або іншої речовини з подібною кристалічною формою, в осад випадає (кристалізується) надлишок цієї речовини, а розчин стає насиченим (стабільним), тобто в ньому встановлюється рівновага: осад \leftrightarrow розчинена речовина (розчин).

Пересичені розчини утворюють такі солі, як сульфат і сульфідосульфат натрію Na_2SO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тощо.

Розчинність газів у рідинах залежить від тиску і температури. Крім того, слід враховувати хімічну природу газу і можливість утворення хімічних сполук під час взаємодії газу з розчинником. За однакових зовнішніх умов

(температури і тиску) розчинність у воді азоту та амоніаку неоднакова. Так, амоніак енергійно взаємодіє з водою, утворюючи за допомогою водневого зв'язку гідрат амоніаку



тоді як молекулярний азот не утворює з водою ніяких сполук. Ось чому за кімнатної температури в одному об'ємі води розчиняється лише 0,02 об'єму азоту і близько 700 об'ємів амоніаку.

Залежність розчинності газу від тиску виражається **законом Генрі—Дальтона**: розчинність газу за сталої температури в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску.

У математичній формі закон Генрі — Дальтона записують у вигляді ізотерми розчинності ($T = \text{const}$):

$$m = kp,$$

де m — маса газу, що розчиняється в 1 л розчинника; p — тиск газу (або парціальний тиск, коли маємо суміш газів); k — коефіцієнт, що характеризує природу компонентів розчину.

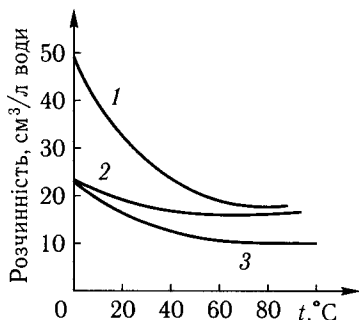
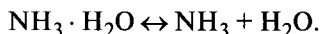
Розчинність газів за сталого тиску зменшується з підвищенням температури (рис. 49) і описується рівнянням ізобари розчинності

$$\lg m = a - b/T, \quad (28)$$

де T — абсолютна температура; a і b — сталі величини.

Оскільки залежність (28) є рівнянням прямої, то залежність розчинності газів в одиницях $\lg m$ від величини, оберненої абсолютній температурі, є лінійною.

Кип'ятіння розчину дає змогу майже повністю позбутися розчинених у рідині газів. Так, нагріванням видаляють розчинені у воді карбон(IV) оксид, кисень і азот, а з розчину амоніаку видаляють амоніак, оскільки в розчині встановлюється рівновага



Проте є випадки, коли розчинену у воді газувату речовину відігнати (видалити) кип'ятінням розчину неможливо. Так, під час нагрівання 37—38 %-го розчину HCl у воді (соляна кислота) спочатку видаляється газуватий HCl , а потім за температури 110°C починає кипіти суміш хлороводню з водою (20,2 % HCl), яка не розганяється,

Рис. 49. Залежність розчинності газів від температури:

1 — кисень; 2 — водень; 3 — азот

тобто не розділяється за температурами кипіння. Такі суміші називають *азеотропними*, або *азеотропом*. Азеотропні суміші дуже часто утворюються в системі рідина — рідина. Наприклад, вода з етанолом утворюють азеотропну суміш, що містить 95,57 % етанолу і 4,43 % води ($T_{\text{кип}} = 78,15\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Після змішування двох рідин можливі кілька випадків. Рідини розчиняються одна в одній у будь-яких масових або об'ємних співвідношеннях. Прикладом таких бінарних систем можуть бути системи: спирт — вода, вода — гліцерин, бензен — гексан, ацетон — спирт та ін. До систем, в яких компоненти майже нерозчинні один в одному, належать системи вода — гас, вода — ртуть.

Найчастіше трапляються випадки обмеженої взаємної розчинності рідин за певної температури. З підвищенням температури взаємна розчинність рідин збільшується. Якщо змішувати анілін і воду, то після відстоювання утворюються дві фази: верхня — водна, насичена аніліном, і нижня — анілінова, насичена водою. Зі збільшенням температури взаємна розчинність аніліну у воді та води в аніліні зростає і за температури $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ настає необмежена взаємна розчинність компонентів системи.

Температура, за якої обмежена розчинність переходить у необмежену, називають *критичною температурою розчинення*. Іноді необмежена взаємна розчинність настає не після підвищення температури двофазної системи, а, навпаки, після її зниження. До систем, які мають нижні критичні температури розчинення, належать суміші триметиламіну ($\text{CH}_3)_3\text{N}$ і води (критична температура розчинення дорівнює $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), триметилпіридину $\text{NC}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ і води (критична температура розчинення 57°C) та ін.

Цікавим є випадок одночасної розчинності речовини (третього компонента) у двох розчинниках, які контактують між собою, але не змішуються.

Згідно із *законом розподілу*, за сталої температури незалежно від кількості внесеної речовини відношення концентрації цієї речовини між двома розчинниками, що не змішуються, є сталою величиною:

$$C_1/C_2 = K_{\text{розп}} \cdot \quad (29)$$

Рівняння (29) є математичним виразом закону розподілу, де C_1 і C_2 — концентрації речовини в першому і другому розчинниках, що не змішуються; $K_{\text{розп}}$ — коефіцієнт розподілу.

Так, відношення концентрацій йоду за температури $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ у сірковуглеці CS_2 і воді дорівнює 410 ($K_{\text{розп}} = 410$), тобто розчинність йоду в CS_2 у 410 разів вища, ніж у воді.

Закон розподілу лежить в основі концентрування та очищення речовин методом екстракції.

Розчинність різних твердих речовин у тому самому розчиннику може змінюватися в широких межах. За підвищення температури здебільшого розчинність твердих речовин збільшується, але для деяких сполук вона

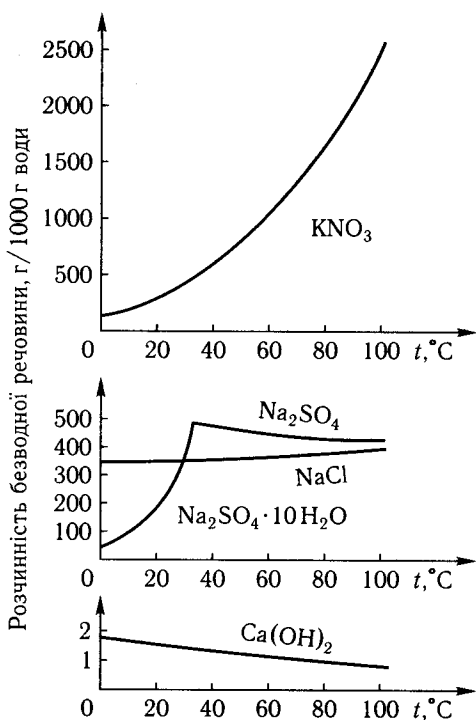


Рис. 50. Криві розчинності деяких сполук

може зменшуватися. Зменшення розчинності з підвищенням температури характерне для речовин, розчинення яких супроводжується виділенням теплоти, наприклад, для $Ca(OH)_2$, гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. У деяких випадках зниження розчинності зумовлене зміною характеру твердої фази, що насичує розчин. Наприклад, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ за температури 32,4 °C зневоднюється і розчинність безводного Na_2SO_4 зменшується з підвищенням температури. Криві розчинності деяких сполук зображено на рис. 50.

На основі кривих або таблиць розчинності можна зробити висновок щодо доцільності очищення речовин від домішок перекристалізацією. Якщо розчинність солі різко змінюється з підвищенням температури (наприклад, розчинність KNO_3 за 0 °C дорівнює 13,3 г солі на 100 г води, а за 100 °C — відповідно 246 г), то вихід солі після її перекристалізації досягає 80—90 % взятої до перекристалізації кількості.

Так, перекристалізація ускладнюється, якщо розчинність майже не змінюється з підвищенням температури. Наприклад, розчинність $NaCl$ за 0 і 100 °C (грам на 100 г води) відповідно дорівнює 35,7 і 39,8 г, тому при охолодженні насиченого розчину $NaCl$ від 100 °C до 0 °C на кожні 100 г води в осад випадатиме лише $39,8 - 35,7 = 4,2$ г солі, тобто в тих самих умовах в осад випаде: $246 - 13,3 = 232,7$ г KNO_3 .

§ 78. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕЧОВИНИ В РОЗЧИНІ

Найчастіше застосовують такі способи вираження концентрації речовин у розчині, як масова частка, молярна, моляльна і нормальна.

Масову частку, або **відсоткову концентрацію (%)**, виражають числом грамів розчиненої речовини, що міститься в 100 г розчину, тобто зазначається

відсоток розчиненої речовини в розчині:

$$C = \frac{m_1}{m_2} 100,$$

де m_1 — маса речовини; m_2 — маса розчину.

Масова частка — це відношення маси розчиненої речовини m_1 до маси розчину m_2 , тобто масова частка

$$\omega = m_1 / m_2.$$

Молярна концентрація (C_M) (молярність) — це число молів розчиненої речовини в 1 л розчину (моль/л). Молярність розчину позначають літерою M . Наприклад, двомолярний $2M$ розчин H_2SO_4 містить 2 моль/л, тобто 196,16 г H_2SO_4 в 1 л розчину. Розчини, що містять в 1 л розчину 0,1 моль/л і 0,01 моль/л речовини, відповідно називають *децимолярними* і *сантимолярними*.

Молярна концентрація (C_m або m) (молярність) — це число молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника (моль/кг). Наприклад, якщо в 1000 г води розчинено 98,08 г H_2SO_4 , то такий розчин одномолярний.

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація, нормальність) — це число молів еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину. За аналогією з молярною концентрацією на практиці молярну концентрацію еквівалента, або нормальність, виражають у молях на літр і позначають малою українською літерою n (або великою латинською літерою N).

Моль еквівалента (молярна маса еквівалента) — це реальна або умовна частка речовини, яка в реакціях може заміщувати, приєднувати або вивільнювати 1 моль ($6,022 \cdot 10^{23}$) атомів або йонів Гідрогену.

Нормальність і молярність розчинів збігаються для одноосновних кислот (HCl , HNO_3 , CH_3COOH) та однокислотних основ (KOH , $NH_3 \cdot H_2O$). Якщо кислота, наприклад, трьохосновна, то нормальність утричі більша за її молярність. 1 M розчину H_3PO_4 відповідає нормальність цієї кислоти, яка дорівнює трьом, тобто 1 моль $H_3PO_4 = 3 N H_3PO_4$.

Особливістю еквінормальних розчинів (еквінормальні — це розчини, що мають однакову нормальність) є те, що однакові об'єми їх взаємодіють без залишку. Так, 20 мл 1 n розчину KOH взаємодіє без залишку з 20 мл 1 n розчину будь-якої кислоти (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4). Це й зрозуміло, оскільки, згідно із законом еквівалентів, речовини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їх еквівалентам. У разі неоднакових нормальностей реагуючих розчинів останні взаємодіють в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям. Математично це записують таким рівнянням

$$V_1/V_2 = N_2/N_1 \text{ або } V_1/N_1 = V_2/N_2.$$

Знаючи нормальність і об'єм однієї речовини та об'єм іншої речовини, що вступає в реакцію з першою, можна обчислити її нормальність:

$$N_2 = \frac{V_1 N_1}{V_2}.$$

Мольна частка — це відношення числа молів розчиненої речовини до загального числа молів розчину (розчинника і розчиненої речовини). Якщо розчин складається з двох компонентів — розчиненої речовини і розчинника, то мольна частка розчиненої речовини становитиме

$$N_1 = v_1 / (v_1 + v_2),$$

де v_1 — число молів розчиненої речовини в розчині; v_2 — число молів розчинника.

Типр — кількість грамів розчиненої речовини в 1 мл розчину.

§ 79. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Вивчення властивостей розведених розчинів неелектролітів показало, що їх властивості змінюються прямо пропорційно концентрації розчинів. Оскільки в розведених розчинах між молекулами розчиненої речовини немає помітної взаємодії, тому їхні властивості залежать лише від відносного числа часточок речовини в розчині і не залежать від природи розчиненої речовини. *Властивості розчинів, які залежать лише від їх концентрації і не залежать від природи розчиненої речовини, називають колегативними.*

Унаслідок того, що в розведених розчинах немає сил взаємодії між молекулами розчиненої речовини, такі розчини наближено розглядають як «ідеальні» системи. Проте це не означає, що можна проводити повну аналогію між газами і розчинами, оскільки будова розчинів ближча до будови рідких і твердих тіл, ніж до газів.

Осмос. Закон осмотичного тиску. Якщо в склянку налити концентрований розчин забарвленої речовини (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), а потім обережно, щоб не змішати рідини, налити воду, то внаслідок двосторонньої дифузії (молекул розчиненої речовини у воду і молекул води в концентрований розчин речовини) впродовж певного проміжку часу концентрація речовини стане однаковою в усьому об'ємі розчину і забарвлення всього розчину також стане однаковим. Тобто процес двосторонньої дифузії відбуватиметься до повного вирівнювання концентрації розчину внаслідок теплового руху молекул розчиненої речовини і розчинника. *Дифузією називають процес спонтанного вирівнювання концентрації розчину речовини, тобто взаємного проникнення часточок (молекул, іонів тощо) однієї речовини між часточками (молекулами, йонами тощо) іншої.* Дифузія відбувається у будь-яких сумішах розчинів тоді, коли в них виникають нерівності концентрацій.

Якщо розділити розчин і розчинник напівпроникною перегородкою (мембраною), крізь яку проходять молекули розчинника і не проходять

молекули розчиненої речовини, то настає одностороння дифузія молекул розчинника крізь мембрану. *Процес односторонньої дифузії молекул крізь напівпроникну перегородку називають осмосом, а тиск, що спричинює осмос, — осмотичним тиском.* На відміну від звичайної двосторонньої дифузії, яка є результатом теплового руху молекул, механізм односторонньої дифузії ще не з'ясовано. Напівпроникну перегородку (мембрану) не можна розглядати як щось подібне до молекулярного сита, крізь яке проходять лише невеликі за розміром і не проходять великі молекули. Осмос — це складний фізико-хімічний процес. У природі немає ідеальних мембран, які пропускали б лише молекули розчинника і не пропускали молекул розчиненої речовини. Реальні напівпроникні перегородки пропускають переважно молекули розчинника (зокрема, води) і деякою мірою затримують молекули розчиненої речовини. Тому вважати осмос односторонньою дифузією не зовсім правильно, оскільки проникнення молекул розчинника (води) крізь мембрану відбувається в обох напрямках: з чистого розчинника у розчин (або із розбавленого розчину в концентрований) і навпаки. Отже, осмос — процес динамічний. Динамічна рівновага (стан, за якого кількість молекул розчинника, що проходять крізь мембрану в обох напрямках за одиницю часу, стає однаковою) встановлюється лише тоді, коли осмотичний тиск розчину зрівноважений висотою стовпа рідини в трубці (висота h , рис. 51). Цей гідростатичний тиск кількісно характеризує осмотичні властивості розчину відносно чистого розчинника. Що більше значення гідростатичного тиску h , то більший осмотичний тиск розчину. Отже, *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює додатковому тиску, який необхідний для припинення осмосу.*

Закон осмотичного тиску. Я. Г. Вант-Гоф (1885 р.) зазначав, що *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона за тієї самої температури перебувала в газуватому стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.*

Я. Г. Вант-Гоф звернув увагу на те, що осмотичний тиск розведених розчинів підлягає законам ідеальних газів Бойля—Маріотта і Гей-Люссака. Звідси він зробив висновок, що осмотичний тиск розчинів можна обчислювати за рівнянням Клапейрона — Менделєєва:

$$p_{\text{осм}} = \frac{\nu}{V} RT, \quad (30)$$

де ν — число молів розчиненої речовини; V — об'єм розчину; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура.

Оскільки відношення числа молів розчиненої речовини ν до об'єму розчину V є молярна концентрація $C = \nu/V$, то рівняння (30) можна записати як

$$p_{\text{осм}} = CRT. \quad (31)$$

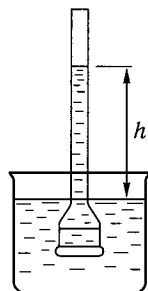


Рис. 51. Схема приладу для визначення осмотичного тиску

Рівняння (31) є математичним вираженням закону осмотичного тиску Вант-Гоффа. Воно справедливе лише для дуже розведених розчинів неелектролітів. Отже, *осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його концентрації і температурі*.

За рівнянням осмотичного тиску розчину (31) можна обчислювати молекулярні маси розчинених речовин. Якщо молярну концентрацію розчину виразити як $C = m/M$, то рівняння (31) можна записати у формі, яка дає змогу обчислювати молекулярну масу речовини за величиною осмотичного тиску її розчину:

$$p_{\text{осм}} = \frac{m}{M} RT$$

або

$$M = \frac{mRT}{p_{\text{осм}}}$$

де m — маса розчиненої речовини в грамах, що міститься в 1 л розчину; M — молекулярна маса речовини.

Ототожнювання стану розчиненої речовини в розчині з ідеальним газом привело Я. Г. Вант-Гоффа до помилкового висновку щодо природи осмотичного тиску, зумовленого, на його думку, ударами молекул розчиненої речовини об стінки посудини. Справді, явище осмосу значно складніше, а осмотичний тиск — це не властивість розчиненої речовини або розчинника, взятих окремо, а властивість системи, що складається з речовини, розчинника і напівпроникної перегородки¹.

Осмотичний тиск має велике значення для життєдіяльності рослин і тварин, оскільки мембрани їх клітин — це ті самі напівпроникні перегородки рослинного або тваринного походження, а клітини наповнені водними розчинами різних речовин. Осмотичний тиск клітинного соку дорівнює 0,4—2,0 МПа. Якщо клітини рослини занурити у воду (або поливати рослину водою), то вода проникає в клітини, створюючи в них гідростатичний тиск, унаслідок чого рослина стає міцною і пружною (*явище тургору*). Навпаки, якщо занурити клітину в розчин, концентрація розчинених речовин в якому більша, ніж у клітині, то вода з останньої переходить у зовнішній розчин, а клітина зморщується (*явище плазмолізу*). Тому рослини, в яких осмотичний тиск у клітинах кореневої системи становить 0,2—0,4 МПа, не можуть рости на солонцюватих ґрунтах, осмотичний тиск в яких може дорівнювати 1,2—1,3 МПа. Осмос зумовлює піднімання води і поживних речовин від кореневої системи по стовбурах дерев і стеблах рослин. Усі процеси обміну речовин у клітинах пов'язані з явищем осмосу. Тому це явище вперше було вивчене не фізиками або хіміками, а вченим-ботаніком В. Пфєффером.

¹Напівпроникною перегородкою неорганічного походження є пластинка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, яку можна добути за реакцією обміну:

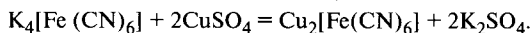
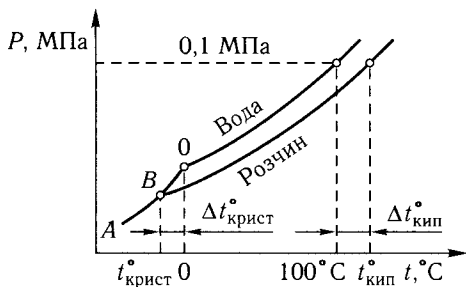


Рис. 52. Криві тиску пари чистої води і розчину



У клітинах організмів тварин і людини спеціальні біологічні механізми підтримують сталий осмотичний тиск (близько 0,8 МПа). Так, нирки людини контролюють водообмін, тобто підтримують осмотичний тиск у клітинах за допомогою антидіуретичного гормону, який регулює проникність ниркових осмотичних мембран для води. Осмотичний тиск у клітинах регулюють також потові залози. Для підтримання сталості осмотичного тиску в клітинах організму людини розчини деяких лікарських засобів (наприклад, пеніциліну) для внутрішньовенного вливання готують не на дистильованій воді, а на 0,9 %-му розчині NaCl (фізіологічний розчин), який має такий самий осмотичний тиск, як і плазма крові. Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*.

Тиск пари розчинів. Розчинена речовина ускладнює випаровування розчинника внаслідок взаємодії молекул речовини і розчинника. Тому за сталої температури тиск пари над розчином леткої речовини менший, ніж над розчинником, за винятком розчинів, в яких розчинена речовина є леткою (NH_3 , HCl тощо). Отже, крива тиску пари над розчином розміщена нижче, ніж крива тиску пари чистого розчинника (рис. 52).

Зниження тиску пари над розчином тим більше, чим вища концентрація розчину.

Залежність зниження тиску пари розчинів від їх концентрації виражається *першим (тонометричним) законом Рауля* (1887 р.): *відносне зниження тиску насиченої пари над розчином прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини*.

Математично цей закон Рауля можна записати так:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\nu}{N + \nu}, \quad (32)$$

де p_0 — тиск пари чистого розчинника; p — тиск пари розчину; N — число молів розчинника; ν — число молів розчиненої речовини; $\Delta p = p_0 - p$ — зниження (депресія) тиску пари; $\Delta p/p_0$ — відносне зниження тиску пари над розчином; $\frac{\nu}{N + \nu}$ — мольна частка розчиненої речовини. Враховуючи ці позначення, рівняння (32) можна записати так:

$$\Delta p = p_0 \frac{\nu}{N + \nu}. \quad (33)$$

Для розведених розчинів, якщо $v \ll N$, рівняння (33) можна спростити:

$$\Delta p = p_0 \frac{v}{N}. \quad (34)$$

З рівняння (33) випливає, що, як і у разі осмотичного тиску, зниження тиску пари не залежить від природи розчиненої речовини, а зумовлюється лише числом її молекул у певній кількості розчинника, тобто її концентрацією.

Оскільки першому закону Рауля підлягають лише розведені розчини, то, підставивши в рівняння (34) замість числа молекул розчиненої речовини v відношення $v = m/M$ і величину зниження тиску пари розчину Δp , можна обчислити молекулярну масу розчиненої речовини за формулами

$$\Delta p = p_0 \frac{m/M}{N} \quad \text{і} \quad M = \frac{p_0 m}{\Delta p N},$$

де m — маса розчиненої речовини, г.

Число молекул розчинника N дорівнює відношенню маси розчинника m_1 (в грамах) до його молекулярної маси M_1 , тобто $N = m_1/M_1$.

Температура кипіння і температура замерзання розчинів. Температури кипіння і температура замерзання (кристалізації) розчинів залежать від тиску пари розчинів. Зменшення тиску пари розчину спричинює підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Як впливає з рис. 52, щоб тиск пари водного розчину досяг атмосферного тиску 0,1 МПа, тобто щоб розчин закипів, його слід нагріти вище 100 °С. Крім того, крива тиску пари розчину перетинається з кривою тиску пари льоду (крива OA , див. рис. 52) у точці B , якій відповідає температура замерзання (кристалізації) розчину $t_{\text{крист}}$. Вона лежить нижче від температури замерзання води. Зниження температури замерзання розчинів порівняно з чистим розчинником уперше спостерігав М. В. Ломоносов (1748 р.).

Ф. М. Рауль показав (*другий закон Рауля*), що *підвищення температури кипіння ($\Delta t_{\text{кип}}$) або зниження температури замерзання ($\Delta t_{\text{зам}}$) розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини*

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_e m; \quad (35)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_k m, \quad (36)$$

де m — молярна концентрація розчину (число молекул розчиненої речовини в 1000 г розчинника); K_e і K_k — коефіцієнти пропорційності, які відповідно називають ебуліоскопічною (K_e) і криоскопічною (K_k) сталими.

Фізичний зміст коефіцієнтів пропорційності K_e і K_k виражають рівняння (35) і (36). Якщо молярна концентрація розчину $m = 1$, тоді $\Delta t_{\text{кип}} = K_e$ і $\Delta t_{\text{зам}} = K_k$. Отже, ебуліоскопічна і криоскопічна сталі пока-

зують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання 1M розчину порівняно з температурами кипіння і замерзання чистого розчинника. Значення ебуліоскопічної і криоскопічної сталих не залежать від концентрації і природи розчиненої речовини, а залежать лише від природи розчинника. Величини K_e і K_k вимірюють у градусах. Значення ебуліоскопічних і криоскопічних сталих для деяких розчинників наведено в табл. 18.

Користуючись рівняннями (35) і (36) та знаючи моляльну концентрацію розчину m , можна обчислити $\Delta t_{\text{кип}}$ або $\Delta t_{\text{зам}}$. Якщо відомі експериментальні величини зниження температури замерзання розчину $\Delta t_{\text{зам}}$ або підвищення температури кипіння розчину $\Delta t_{\text{кип}}$, то за допомогою наведених вище рівнянь знаходять молекулярні маси розчинених речовин. Проте слід пам'ятати, що підставляти значення криоскопічної K_k або ебуліоскопічної K_e констант у рівняння (35) і (36) можна лише тоді, коли маса розчиненої речовини припадає на 1000 г розчинника, тобто за величинами мас розчинника і розчиненої речовини спочатку потрібно розрахувати концентрацію розчину в молях на 1000 г розчинника.

Враховуючи маси розчиненої речовини і розчинника, для обчислення величин $\Delta t_{\text{кип}}$ і $\Delta t_{\text{зам}}$ або молекулярної маси розчиненої речовини рівняння (35) або (36) можна записати у такій формі:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_k \frac{g}{M} \frac{1000}{G};$$

$$M = \frac{K_k g 1000}{G \Delta t_{\text{кип}}},$$

де g — маса речовини, г; G — маса розчинника, г; M — молекулярна маса речовини; $\frac{g}{M} \frac{1000}{G}$ — моляльна концентрація розчину (m).

Аналогічні рівняння можна отримати також з виразу (36).

Визначення молекулярних мас речовини за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння розчинів називають

Таблиця 18. Криоскопічні й ебуліоскопічні сталі деяких розчинників

Розчинник	Стала, °С	
	криоскопічна	ебуліоскопічна
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,14	2,57
Хлороформ	4,90	3,88
Оцтова кислота	3,90	3,10
Етанол	—	1,20
Діетиловий етер	1,73	2,02

відповідно *кріоскопією* (кріоскопічний метод) та *ебуліоскопією* (ебуліоскопічний метод). Кріоскопію й ебуліоскопію використовують також для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів полімеризації та асоціації речовин у розчинах.

Властивість розчинів замерзати за нижчої температури, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних охолодних сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання (антифризів), які застосовують у лабораторній техніці й промисловості. Для приготування охолодних сумішей найчастіше використовують хлориди натрію, амонію, магнію і калію, нітрати натрію й амонію та ін. Так, суміш 100 г снігу і 33 г NaCl замерзає за температури $-21,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а суміш 100 г снігу і 125 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — за температури $-40,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Залежно від масового співвідношення компонентів антифризи етанолу, гліцерину, етиленгліколю $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ не замерзають за температури від -15 до $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче. Так, 66,7 %-й водний розчин етиленгліколю замерзає за температури $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тому антифризи використовують для охолодження циліндрів двигунів під час експлуатації їх у зимовий період.

Запитання для самоконтролю

1. Дайте характеристику розчину як гомогенної системи кількох компонентів. Які є типи розчинників?
2. Назвіть способи вираження концентрації розчинів.
3. Схарактеризуйте явище осмосу та осмотичний тиск.
4. Від яких факторів залежить температура кипіння (замерзання) розчинів? Що таке кріо- та ебуліоскопічна константи? Їх фізична суть.

РОЗДІЛ 8 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

§ 80. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Як уже зазначалося в розд. 7, колігативні властивості розчинів неелектролітів (Δp , $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$ і $p_{\text{осм}}$) лінійно залежать від концентрації розчиненої речовини і не залежать від її хімічної природи. Навіть для неелектролітів лінійна залежність фізичних властивостей розчинів від концентрації спостерігається лише для досить розведених розчинів, в яких взаємодії між молекулами речовин і розчинника майже немає. Такі розчини називають *ідеальними*. Відхилення від ідеального стану в розчинах неелектролітів зростає зі збільшенням їх концентрації. Якщо замість розчинів неелектролітів (цукру, спиртів тощо) візьмемо розчини кислот, основ або

солей такої самої концентрації, то для останніх спостерігаються значні відхилення від законів Рауля і Вант-Гоффа. На противагу неелектролітам ці відхилення збільшуються зі зменшенням концентрації розчину електролітів.

Експериментальні значення величин Δp , $p_{\text{осм}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$ і $\Delta t_{\text{зам}}$ для розчинів кислот, основ і солей більші за теоретично обчислені Δp , $p_{\text{осм}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$ і $\Delta t_{\text{зам}}$ за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа (рівняння (31), (33), (35) і (36)). Тому для оцінки міри відхилення від ідеальних систем Я. Г. Вант-Гофф запропонував ввести так званий *поправковий*, або *ізотонічний*, коефіцієнт i , який є відношенням відповідних експериментальних значень величин Δp , $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$ і $p_{\text{осм}}$ до теоретично обчислених:

$$i = \frac{\Delta p_{\text{експ}}}{\Delta p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.експ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.експ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{p_{\text{осм.експ}}}{p_{\text{осм.теор}}}. \quad (37)$$

Рівняння (37) показує, у скільки разів експериментальні значення осмотичного тиску, зниження температури замерзання та інших величин більші за відповідні теоретично обчислені за рівняннями Рауля і Вант-Гоффа, якщо концентрації розчинів однакові. Експериментально доведено, що ізотонічний коефіцієнт для розчинів кислот, основ і солей зазвичай більший за одиницю і залежить від концентрації розчину. Зі зменшенням концентрації розчину він збільшується і наближається до цілих чисел 2, 3, 4. Для найпростіших електролітів (KCl, KOH, HCl та ін.) $2 > i > 1$, для більш складних (K_2SO_4 , MgCl_2) $3 > i > 2$.

Значення ізотонічного коефіцієнта, які визначив Я. Г. Вант-Гофф для 0,2 н розчинів деяких солей наведено у табл. 19.

Оскільки величини Δp , Δt і $p_{\text{осм}}$ є функцією числа частинок розчиненої речовини, то відхилення розчинів електролітів від законів, що описують поведінку розчинів неелектролітів, зумовлене збільшенням концентрації частинок у розчині електроліта. Крім того, при вивченні водних розчинів електролітів встановлено, що вони добре проводять електричний струм. Щоб пояснити ці факти, шведський фізикохімік С. Арреніус (1887 р.)

Таблиця 19. Значення ізотонічного коефіцієнта для 0,2 н розчинів деяких солей

Формула	Зниження температури замерзання		$i = \frac{\Delta t_{\text{зам.експ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}}$
	$\Delta t_{\text{зам.експ}}$	$\Delta t_{\text{зам.теор}}$	
KCl	0,673	0,372	1,81
KNO ₃	0,664	0,372	1,78
MgCl ₂	0,519	0,186	2,79
Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48

запропонував гіпотезу, згідно з якою в розчині молекули речовин-електролітів розпадаються на йони не під дією електричного струму, а в процесі розчинення. Завдяки систематичному дослідженню розчинів електролітів (С. Арреніус, Я. Г. Вант-Гофф, В. Оствальд) на основі цієї гіпотези було створено теорію електролітичної дисоціації.

§ 81. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

В основі теорії електролітичної дисоціації лежать два припущення: розчинення електроліту супроводжується розкладанням його молекул на йони; електролітична дисоціація є зворотним процесом.

Унаслідок утворення йонів розчини багатьох речовин, які називають *електролітами* (солі, кислоти, основи), проводять електричний струм. Те саме можна сказати і про розтопи солей (наприклад, KCl , $NaCl$, $CaCl_2$), основ (KOH , $NaOH$) та деяких кислот. Під час дисоціації утворюються *позитивно* і *негативно заряджені* йони, які відповідно називають *катіонами* та *аніонами*. Наявність у розчині йонів, які безперервно рухаються, зумовлює електропровідність розчинів електролітів.

Основоположники теорії електролітичної дисоціації стверджували, що розчинена речовина і розчинник не взаємодіють. При цьому розчинник розглядався як індиферентне середовище, а процес розкладання молекул електроліту на йони — як фізичний процес.

Як прихильник фізичної теорії розчинів, С. Арреніус припускав, що в розчині йони поведуть себе подібно до молекул газу, і тому властивості розчиненої речовини можна описати газовими законами. Так, у розведених розчинах, де взаємодія між йонами внаслідок значних відстаней між ними виявляється незначною мірою, майже не спостерігалися відхилення від теоретично очікуваних величин. Так, ізотонічний коефіцієнт для розведених розчинів електролітів, які дисоціюють на два йони (наприклад, KCl , $NaOH$), наближався до 2, що й передбачалося за теорією. Проте для концентрованих розчинів тих самих електролітів значення ізотонічного коефіцієнта значно менше ніж 2. При цьому збільшення концентрації електроліту призводить до більш помітного відхилення значення ізотонічного коефіцієнта від теоретичного. Це свідчить про те, що зі збільшенням

концентрації розчину посилюється електростатична взаємодія між йонами і при цьому досягається деяка впорядкованість у розподілі йонів у розчині.

Д. І. Менделєєв не визнавав гіпотезу С. Арреніуса про розпад

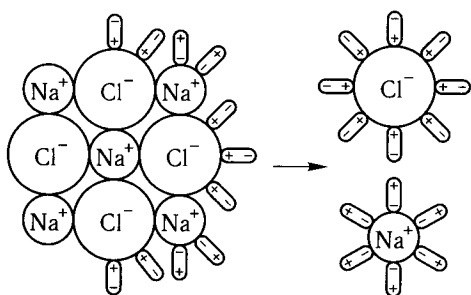
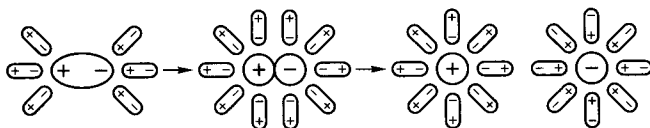


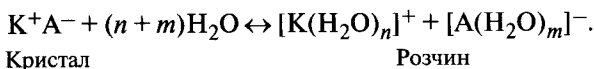
Рис. 53. Схема розчинення йонного кристала та утворення сольватованих йонів

Рис. 54. Схема дисоціації полярної молекули на йони



молекул речовин на йони, вважаючи підхід його до поняття розчину спрощеним і суто фізичним. Однак гідратна (хімічна) теорія розчинів Менделєєва, яка стверджувала, що розчинена речовина обов'язково вступає в хімічну взаємодію з молекулами розчинника, дала змогу російському фізико-хіміку І. О. Каблукову об'єднати фізичну й хімічну теорії розчинів (1891 р.).

За І. О. Каблуковим, йони утворюють з водою нестійкі сполуки — гідратовані йони. Отже, з одного боку, під час розчинення електролітів розщеплюються їх молекули на йони, а з другого — йони взаємодіють з молекулами води (розчинника). При цьому обидва процеси — дисоціація і гідратація (або сольватація) — відбуваються одночасно. Схеми розчинення йонного кристала і дисоціації полярної молекули у полярному розчиннику зображено на рис. 53 і 54. Як впливає із цих схем, унаслідок йон-дипольної (див. рис. 53) або диполь-дипольної взаємодії (див. рис. 54) між йоном або полярною молекулою електроліту і диполями розчинника утворюються сольватовані йони. Для сполуки K^+A^- з типовим йонним зв'язком процес розчинення можна записати так:



У розчині йони оточені певною кількістю дипольних молекул розчинника, які разом з йонами беруть участь у тепловому русі як єдина система.

Екзотермічний ефект гідратації (сольватації) йонів має компенсувати витрату енергії, необхідної для руйнування кристалічної ґратки речовини. Завдяки енергії йон-дипольної взаємодії найпростіші йони із структурою благородних газів, наприклад йони Li^+ , Mg^{2+} , утворюють стійку сольватну (гідратну) оболонку, яка залежно від заряду і радіуса йона містить 4—8 молекул розчинника.

Для катіонів d -, f - та інших елементів, які мають вільні орбіталі та можуть виступати як акцептори, забудова першої сольватної оболонки відбувається за донорно-акцепторним механізмом, оскільки розчинник є донором вільної пари електронів. При цьому кількість приєднаних до катіона молекул розчинника залежить від його координаційного числа, від розміру і геометрії молекули розчинника. Наприклад, перша гідратна оболонка йона Cu^{2+} має шість молекул води. Це пояснюється тим, що йон Cu^{2+} має чотири вакантні орбіталі: одну $4s$ -орбіталь і три $4p$ -орбіталі, а кисень молекули води має неподілені електронні пари. Крім того, йон Cu^{2+} може утворювати ще два зв'язки за рахунок двох $4d$ -орбіталей. Унаслідок донорно-акцепторної взаємодії безбарвного йона Cu^{2+} з шістьма

молекулами води утворюється йон $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, який має блакитне забарвлення. Цей гідратований йон купрум(II) може утворювати другу (зовнішню) гідратну оболонку внаслідок електростатичної взаємодії між йоном $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ і дипольними молекулами води. Молекули води, що утворюють другу гідратну оболонку, утримуються йоном Cu^{2+} набагато слабніше, ніж молекули води першої гідратної оболонки.

Можна створити такі концентраційні умови, коли всі молекули розчинника мобілізовані у першій сольватній (гідратній) оболонці йонів. Це так звана *межа повної сольватації (гідратації)*. Концентрацію розчину, в якому є межа повної сольватації, або гідратації, можна обчислити із суми координаційних чисел катіона й аніона. Якщо кількість розчинника в розчині менша, ніж це потрібно для утворення межі повної сольватації, то утворюється розчин розчинника в електроліті, який у розчині солі може утворювати тверді кристалосольвати.

Аніони сольватуються (гідратуються) переважно завдяки йон-дипольній взаємодії між негативно зарядженими аніонами і позитивним полюсом диполя молекули розчинника. Ентальпія сольватації аніонів зазвичай менша, ніж ентальпія сольватації катіонів (табл. 20). Дані табл. 20 свідчать про те, що ентальпія гідратації катіонів або аніонів у межах однієї підгрупи елементів періодичної системи зменшується зі збільшенням їх радіусів. Так, йон Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0,068 \text{ нм}$) має ентальпію гідратації -506 кДж , а йон Cs^+ ($r_{\text{Cs}^+} = 0,165 \text{ нм}$) -264 кДж . Ентальпія сольватації галогенід-йонів зменшується від F^- до I^- , оскільки їх радіуси збільшуються у такій самій послідовності. Ентальпію гідратації сполуки обчислюють як суму ентальпій гідратації катіона та аніона. Наприклад, ентальпія гідратації K_2SO_4 дорівнює $(-335) \cdot 2 + (-1017) = -1687 \text{ кДж/моль}$.

Близькими до ентальпій гідратації є значення ентальпії сольватації однієї менших йонів у спиртах. Так, ентальпія сольватації в етанолі йонів Li^+ , Na^+ і K^+ відповідно дорівнює -531 , -414 і -331 кДж/моль , а для йонів Cl^- , Br^- і I^- відповідно -377 , -326 і -289 кДж/моль . Майже однакові значення ентальпій гідратації (див. табл. 20) і сольватації йонів в етанолі доводять близькість хімічної природи обох розчинників.

Радіуси сольватованих йонів значно більші, ніж відповідні радіуси несольватованих йонів. Наприклад, радіуси несольватованих йонів Li^+ і K^+ дорівнюють $0,068$ і $0,133 \text{ нм}$, а сольватованих метанолом — $0,416$ і $0,474 \text{ нм}$.

Таблиця 20. Зміна ентальпії гідратації йонів ($-\Delta H$, кДж/моль) за температури 25°C

Катіон	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}
$-\Delta H$	1088	506	410	335	264	1667	1569	1305	2209
Аніон	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	NO_3^-	ClO_4^-	SO_4^{2-}	
$-\Delta H$	473	331	301	264	397	301	209	1017	

Утворення великих за розміром гідратованих або сольватованих йонів заважає останнім під час їх зіткнення у розбавлених розчинах знову утворювати молекули вихідних речовин.

Сила взаємодії між протилежно зарядженими йонами в розчині послаблюється також тому, що в розчинниках з великими значеннями *діелектричної проникності* ϵ енергія електростатичної взаємодії у ϵ разів менша, ніж у вакуумі, де $\epsilon = 1$, і в першому наближенні узгоджується із законом Кулона:

$$F = K \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2},$$

де F — сила взаємодії між йонами; K — коефіцієнт пропорційності; q_1, q_2 — заряди йонів; ϵ — діелектрична проникність середовища; r — відстань між центрами йонів.

У розчинниках, які мають велике значення ϵ , наприклад у воді ($\epsilon = 81$), мурашиній кислоті ($\epsilon = 56$), рідкому ціановодні ($\epsilon = 95$), електроліти дисоціюють значно краще, ніж у розчинниках з малими значеннями ϵ . Так, у бензолі ($\epsilon = 2,3$), сірковуглеці ($\epsilon = 2,6$), гексані ($\epsilon = 1,9$) та інших подібних розчинниках електроліти майже не дисоціюють. Проте не завжди спостерігається пряма залежність між величиною діелектричної проникності розчинника і здатністю електроліту дисоціювати в ньому. Наприклад, у метилацетаміді ($\epsilon = 187$) кислоти дисоціюють гірше, ніж у воді ($\epsilon = 81$), а у піридині ($\epsilon = 12,3$) деякі солі дисоціюють краще, ніж у нітробензолі ($\epsilon = 34,8$).

Отже, за величиною діелектричної проникності розчинника не завжди можна робити висновок про його дисоціувальну здатність, хоч і є загальна закономірність між величиною ϵ розчинника і здатністю електроліту до дисоціації — *правило Томсона — Нернста — Каблукова*: чим більше значення ϵ середовища, тим краще дисоціює електроліт.

Ступінь електrolітичної дисоціації. Здатність електроліту дисоціювати на йони кількісно оцінюють за допомогою ступеня дисоціації α .

Ступінь дисоціації α — це відношення числа молекул електроліту, що розпався на йони, до його загальної концентрації в розчині. Якщо позначити число молекул продисоційованого електроліту через $C_{\text{дис}}$ (моль/л), а загальну концентрацію — $C_{\text{заг}}$ (моль/л), то ступінь електrolітичної дисоціації

$$\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг}}.$$

З цього виразу випливає, що α може змінюватися від нуля до одиниці, тобто $0 < \alpha < 1$. Ступінь дисоціації виражають також у відсотках. Для цього відповідне значення в частках одиниці потрібно помножити на 100. Наприклад, в 0,1 М розчині CH_3COOH ступінь дисоціації дорівнює 0,0136, або 1,36%.

За величиною ступеня дисоціації 0,01—0,1 н розчинів усі електроліти поділяють на сильні та слабкі.

До *сильних електролітів* належать речовини, які в розчині дисоціюють майже повністю, зокрема більшість солей; кислоти HClO_4 , $\text{H}[\text{BF}_4]$, HNO_3 , HCl , HBr тощо, гідроксиди лужних і лужноземельних металів, деякі ком-

плексні основи, наприклад $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Ступінь дисоціації сильних електролітів майже не залежить від концентрації розчину, а відхилення значення α від одиниці або 100 % пояснюється для них утворенням так званих асоціатів, про які буде сказано нижче.

Слабкі електроліти в розчині дисоціюють частково. До них належить більшість органічних кислот і основ, неорганічні кислоти H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , HCN , HF , HOCl , HNO_2 та основа $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тощо. Слабкими електролітами є галогеніди меркурію, плюмбуму, а також багато комплексних йонів, наприклад $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ та ін.

Характерною особливістю слабких електролітів є встановлення в розчині динамічної рівноваги між йонами і молекулами розчиненої речовини:



Із зменшенням концентрації розчину рівновага зміщується праворуч, тобто дисоціація кислоти посилюється, а отже, збільшується ступінь електролітичної дисоціації.

Величина ступеня дисоціації електроліту крім хімічної природи речовини і концентрації розчину залежить також від природи розчинника. Так, розчин хлороводню у воді є сильним електролітом, а бензолний розчин HCl електричний струм майже не проводить. Отже, поділ електролітів на сильні й слабкі є умовним і сила електроліту значною мірою залежить від природи розчинника та його діелектричної проникності. По суті електролітом є не сама розчинена речовина, а речовина і розчинники, які й утворюють електролітичний розчин, що проводить електричний струм.

Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за величиною ізотонічного коефіцієнта або вимірюванням електропровідності розчинів різних концентрацій.

Позначивши через C загальну концентрацію електроліту (моль/л), α — ступінь його дисоціації, а n — число йонів, на яке дисоціює молекула електроліту, дістанемо:

$$i = \frac{C(1-\alpha) + Cn\alpha}{C}$$

або

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}. \quad (38)$$

За формулою (38) обчислюють α , коли відомі величини $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, $\rho_{\text{осм}}$ або $\Delta \rho$ розчину електроліту.

Як показав С. Арреніус, ступінь дисоціації електроліту можна обчислити і за величиною електропровідності розчину:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty},$$

де λ — еквівалентна електропровідність розчину електроліту; λ_{∞} — еквівалентна електропровідність того самого електроліту за безмежного розведення.

Еквівалентна електропровідність — це електропровідність стовна розчину, що містить 1 моль еквівалентів електроліту, який знаходиться між електродами, відстань між якими дорівнює 1 см. Еквівалентну електропровідність визначають за питомою електропровідністю χ , $1/(\text{Ом} \cdot \text{см})$, тобто електропровідністю 1 см^3 розчину. Між λ і χ існує таке співвідношення

$$\lambda = \chi V, \quad (39)$$

де V — розведення розчину, або об'єм (мл), в якому міститься 1 моль еквівалентів електроліту.

Розведення V виражають у літрах. Оскільки $V = 1/C$ (C — нормальність розчину), то рівняння (39) можна записати як

$$\lambda = \frac{1000\chi}{C}.$$

З розведенням еквівалентна електропровідність сильних і слабких електролітів зростає неоднаково (табл. 21). Так, із зменшенням концентрації слабого електроліту λ різко зростає, а з розведенням сильних електролітів, які в розчині дисоціюють майже повністю, значення χ збільшується незначно.

Значення α , визначені за величинами ізотонічного коефіцієнта та електропровідності для того самого електроліту, збігаються між собою, що стверджує правильність основних положень теорії електролітичної дисоціації.

Константа електролітичної дисоціації. Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є зворотним процесом, то вона підпорядковується закону дії мас. Отже, для процесу дисоціації слабких електролітів можна записати константу рівноваги. Як приклад розглянемо дисоціацію слабого електроліту KA :



Позначимо концентрацію йонів як $[\text{K}^+]$ і $[\text{A}^-]$, а концентрацію недисоційованих молекул через $[\text{KA}]$. Тоді константу рівноваги запишемо так:

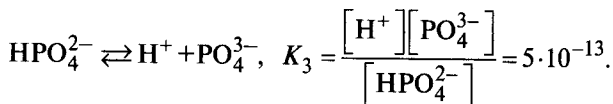
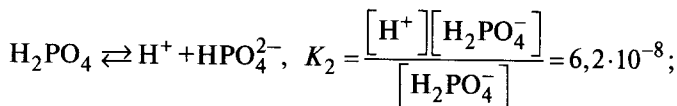
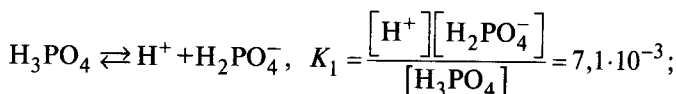
$$K = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]}.$$

Таблиця 21. Залежність еквівалентної електропровідності λ розчинів KCl і CH_3COOH від розведення V за температури 18 °C

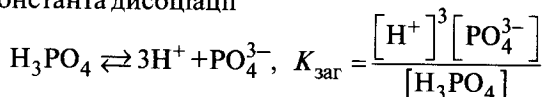
Концентрація, екв/л	Розведення розчину V , л	Еквівалентна електропровідність λ , $\text{см}^2/\text{Ом}$	
		KCl	CH_3COOH
1	1	98,27	1,32
0,1	10	112,03	4,60
0,01	100	122,43	14,30
0,001	1000	127,34	41,00
0,0001	10 000	129,07	107,00

Константу рівноваги реакції дисоціації слабкого електроліту K називають *константою дисоціації* $K_{\text{дис}}$. Вона, як і ступінь дисоціації, є кількісною мірою здатності речовини дисоціювати в розчині. Що менше значення $K_{\text{дис}}$, то слабкішим є електроліт, і навпаки, що більше значення $K_{\text{дис}}$, то краще дисоціює розчинена речовина. Константа дисоціації не залежить від концентрації розчину, а залежить від температури. Для двойонних електролітів вона має розмірність концентрації моль на літр (моль/л). З рівноваги слабкого електроліту $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ випливає, що збільшення концентрації в розчині одного з іонів K^+ або A^- введенням у розчин електроліту KA речовини, що містить однойменний йон (K^+ чи A^-), зміщує цю рівновагу ліворуч (принцип Ле Шательє). Тому якщо до розчину оцтової кислоти додати розчин натрій ацетату, то концентрація молекул непродисоційованої кислоти збільшиться. Крім того, розведення розчину слабкого електроліту сприяє його дисоціації (див. табл. 22). Ступінь дисоціації при цьому збільшується, а значення константи дисоціації $K_{\text{дис}}$ лишається незмінним.

Слабкі електроліти, що складаються більш ніж із двох йонів, дисоціюють ступінчасто (постадійно). Кожний ступінь дисоціації характеризується певною величиною константи дисоціації. Ці константи дисоціації називають *ступінчастими (стадійними)* і позначають K_1, K_2, \dots, K_n . Прикладом багатыонного електроліту є ортофосфатна кислота H_3PO_4 . Відповідно до послідовного відщеплення йонів гідрогену можна записати три рівняння рівноваги, які характеризуються відповідними ступінчастими константами дисоціації. При цьому майже завжди $K_1 > K_2 > \dots > K_n$, оскільки енергія відщеплення першого йона від нейтральної молекули завжди менша:



Сумарна константа дисоціації

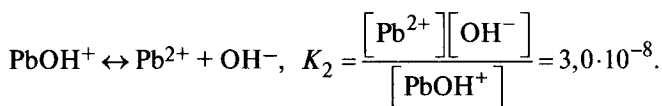
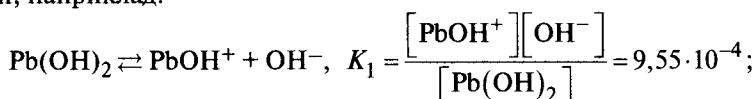


дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{заг}} = K_1 K_2 K_3 = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

Із наведених стадійних констант дисоціації H_3PO_4 випливає, що дисоціація кислоти за першим ступенем відбувається легше, ніж для CH_3COOH (табл. 22), оскільки йони H_2PO_4^- і HPO_4^{2-} цих кислот є значно слабкішими, ніж оцтової кислоти.

Стадійно дисоціюють також багатокислотні основи та амфотерні гідроксиди, наприклад:



Замість стадійних констант для вираження константи електrolітичної дисоціації часто користуються її десятковим логарифмом, узятим із протилежним знаком, тобто

$$pK_{\text{дис}} = -\lg K_{\text{дис}}.$$

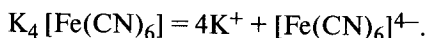
Значення $pK_{\text{дис}}$ кислот і їх констант дисоціації наведено в табл. 22. Для гідрату амоніаку $K_{\text{дис}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, тоді

$$pK_{\text{дис}} = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 5 - (0,25) = 4,75.$$

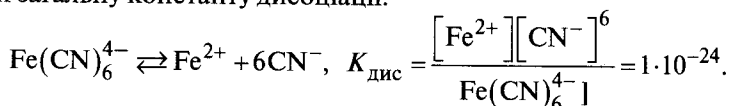
Таблиця 22. Константи дисоціації кислот у воді за температури 25 °C

Кислота		$K_{\text{дис}}$	$pK_{\text{дис}}$	α , % (для 0,1 н розчину)
Назва	Формула			
Нітратна(III)	HNO_2	$K = 6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16	7,1
Форміатна (мурашина)	HCOOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	4,3
Ацетатна (оцтова)	CH_3COOH	$K = 1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	1,3
Ціанідна	HCN	$K = 5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30	0,008
Флуоридна	HF	$K = 6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17	8,5
Хлоратна(I)	HOCl	$K = 3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52	0,07
Сульфідна	H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$	7,00 12,60	0,1
Карбонатна	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32	0,17
Сульфатна(IV)	H_2SO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-22}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	1,76 7,20	33,6
Боратна	H_3BO_3	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15	0,01
Фосфатна (орто)	H_3PO_4	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,30	27,0

Дисоціація комплексних йонів. Крім деяких солей, які є слабкими електролітами (наприклад, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CdI_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та ін.), до слабких електролітів належить більшість комплексних йонів і нейтральних комплексів. Наприклад, сіль калій гексаціаноферат(II) у водному розчині дисоціює добре і є сильним електролітом:



Проте комплексні йони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у воді майже не розпадаються на йони Fe^{2+} і CN^- , тому в розчині $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ йони Fe^{2+} та йони CN^- не можна виявити за допомогою якісних реакцій на Fe^{2+} та CN^- (така слабка дисоціація комплексного йона робить його неотруйним, незважаючи на те, що він містить у своєму складі надзвичайно отруйний ціанід-йон). Отже, йон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ є дуже слабким електролітом, для якого можна записати загальну константу дисоціації:



Часто замість термінів «константа дисоціації» комплексу користуються оберненою величиною константи дисоціації, яку називають *константою стійкості*, або *константою утворення комплексу*. Константу стійкості (утворення) комплексу позначають грецькою літерою β : $\beta = 1/K_{\text{дис}}$. Якщо константа дисоціації (нестійкості) комплексу $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]} = 4,0 \cdot 10^{-42},$$

то константа стійкості (утворення) цього комплексу

$$\beta = \frac{1}{K} = \frac{[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = \frac{1}{4,0 \cdot 10^{-42}} = 2,5 \cdot 10^{41}.$$

Отже, що більше значення константи стійкості (або що менша константа дисоціації), то міцніший комплекс і тим гірше він дисоціює в розчині.

Закон розведення. Між константою і ступенем електролітичної дисоціації є зв'язок, відомий під назвою *закону розведення Оствальда*. Запишемо рівняння дисоціації слабого бінарного електроліту КА:

Нехай його концентрація дорівнює C моль/л, а ступінь дисоціації α . Тоді концентрації йонів

$$[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = C\alpha,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[\text{KA}] = C(1 - \alpha).$$

Підставивши значення концентрацій усіх частинок електроліту у вираз його константи дисоціації, матимемо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1-\alpha)}, \text{ або } K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (40)$$

Рівняння (40) є математичним виразом закону розведення. Припускаючи, що розведення V — це об'єм розчину, що містить 1 моль речовини, рівняння (40) можна записати як

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}.$$

Якщо електроліт є дуже слабким, тобто $\alpha \ll 1$, то рівняння (40) спрощується, а вираження закону розведення матиме вигляд

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C,$$

звідси

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}}/C}. \quad (41)$$

З рівняння (41) можна зробити важливий висновок: із зменшенням концентрації електроліту (розведенням розчину) ступінь дисоціації його збільшується.

§ 82. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчини сильних електролітів не підпорядковуються закону розведення, що свідчить про незворотність процесу дисоціації сильних електролітів. Так, у розчинах речовини, кристали яких побудовані з йонів, дисоціюють повністю, і їх істинний ступінь дисоціації дорівнює одиниці. Твердження, що сильні електроліти повністю дисоціюють на йони, є основним положенням теорії розчинів сильних електролітів, для яких α має дорівнювати одиниці. Проте для концентрованих розчинів сильних електролітів $\alpha < 1$.

Експериментальні значення α сильних електролітів називають *позірним* (тим, що спостерігається), або *ефективним ступенем дисоціації*.

Відхилення α сильних електролітів від одиниці у бік менших значень пояснюється тим, що теорія електролітичної дисоціації Арреніуса не враховувала електростатичної міжйонної взаємодії в розчині, а все пояснювала дією сил Ван дер Ваальса. Якщо в розчинах слабких електролітів електростатичні сили між йонами можна не враховувати, оскільки $\alpha \ll 1$, то в розчинах сильних електролітів (навіть розведених), де є лише йони, електростатична взаємодія досить значна.

Теорія розчинів сильних електролітів стверджує, що в розведених розчинах сильних електролітів діють лише сили електростатичної взаємодії, а в розчинах середніх і великих концентрацій, крім того, діють сили Ван дер Ваальса. Розподіл йонів у розчині значною мірою підпорядковується

законам Кулона. Навколо кожного йона, який називають «центральною», утворюється «йонна атмосфера», яка є наслідком електростатичної взаємодії центрального йона і йонів, що мають протилежний знак. Утворення йонної атмосфери є однією з причин зменшення рухливості йонів в електричному полі. Це пояснюється тим, що, рухаючись до електрода, центральний йон намагається вирватися із своєї йонної атмосфери і створити нову, на що потрібно певний час. «Стара» йонна атмосфера утримує центральний йон завдяки електростатичним силам, тобто гальмує його рух. Таке явище гальмування центрального йона називають *релаксацією*, яка впливає на величину електропровідності розчину, а отже, і на величину ступеня електролітичної дисоціації, який формально стає меншим за одиницю.

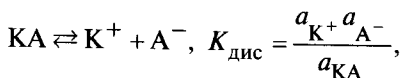
Електропровідність розчинів сильних електролітів зменшується також внаслідок утворення нейтральних або заряджених *йонних асоціатів*. Нейтрально заряджений асоціат (йонна пара), що утворюється згідно з рівновагою $K^+ + A^- \leftrightarrow [K^+A^-]^0$, не є молекулою, оскільки в ньому зберігається розділення зарядів. Унаслідок того, що йонна пара нейтральна, її частка у загальній електропровідності розчину незначна. За участю йонних пар можуть утворюватися також складніші асоціати, наприклад $[K^+A-K^+]^+$ або $[A-K^+A^-]^-$. Асоціати досить легко утворюються в органічних розчинниках, що погано сольватують йони електролітів, зокрема ацетонітрил CH_3CN ($\epsilon = 36$).

Для кількісної оцінки властивостей розчинів сильних електролітів потрібно враховувати електростатичну взаємодію між йонами і можливість утворення асоціатів. Оскільки ефективна концентрація йонів не відповідає їх реальній концентрації, тобто менша за останню (внаслідок утворення асоціатів), то для характеристики властивостей і стану йонів у розчині користуються величиною, яку називають *активністю* (її позначають літерою a).

Активність йона (або речовини) є функцією концентрації. Вона має розмірність концентрації і пропорційна їй:

$$a = fC. \quad (42)$$

Активність — це величина, яку потрібно підставити у термодинамічне рівняння замість концентрації, щоб обчислені значення збігалися з експериментальними. Так, використовуючи активності замість концентрацій, можна застосувати закони хімічної рівноваги до розчинів сильних електролітів й обчислити їх константи дисоціації:



де a_{K^+} , a_{A^-} і a_{KA} — активності йонів K^+ , A^- і речовини KA .

У рівнянні (42) C — концентрація, яку виражають в одиницях молярності або моляльності; f — коефіцієнт активності, тобто коефіцієнт, на

який слід помножити величину концентрації, щоб дістати значення активності. Він є мірою розбіжності активності та концентрації або мірою відхилення стану електроліту в реальному розчині від стану того самого електроліту в ідеальному розчині, де немає міжйонної взаємодії. Що ближче реальний розчин до ідеального, то ближчі між собою концентрація та активність. Якщо концентрація розчину дорівнює 10^{-3} — 10^{-4} моль/л, то $a \approx C$, а коефіцієнт активності наближається до одиниці. Наприклад, коефіцієнт активності водного розчину HCl дорівнює (у дужках наведено молярну концентрацію HCl): 0,762 (1,0); 0,81 (0,1); 0,924 (0,01); 0,984 (0,001) і 0,991 (0,0005). Для 1 M розчину HCl активна концентрація йонів H^+ і Cl^- дорівнюватиме 0,762 моль/л, отже, ізотонічний коефіцієнт для такого розчину $i = 2 \cdot 0,762 = 1,524$ (а не 2).

Коефіцієнти активності речовин та йонів є функцією не лише концентрації розчину. Їх значення залежать також від природи електроліту, температури і йонної сили розчину.

Йонна сила розчину μ є півсумою добутку концентрацій усіх йонів у розчині на квадрат їх заряду z :

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2).$$

Вважають, що за сталого значення йонної сили розчину коефіцієнти активності йонів також залишаються сталими і не залежать від їх концентрації.

Оскільки прямих методів визначення коефіцієнтів активності йонів немає, то їх значення можна знаходити за коефіцієнтами активності речовин, що складаються з цих йонів, або обчисленням. Зокрема, для водних розчинів електролітів, якщо $C < 0,01$ моль/л, коефіцієнти активності йонів обчислюють за формулою

$$\lg f_{\pm} = -0,5 z_K z_A \sqrt{\mu},$$

де f_{\pm} — коефіцієнт активності катіона або аніона; z_K і z_A — заряди катіона та аніона; μ — йонна сила розчину.

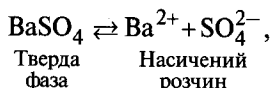
Якщо йонна сила розчину більша за 0,2 ($\mu > 0,2$) або $\mu < 0,001$, то середній коефіцієнт активності йона визначають за формулою Дебая — Гюкеля

$$\lg f_{\pm} = \frac{0,5 z_K z_A \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Негативною стороною теорії сильних електролітів є те, що вона справджується лише для розведених розчинів. Крім того, вона не враховує хімічні процеси, що відбуваються в розчині, зокрема явище сольватації та можливу зміну при цьому активності розчинника, який також є активним компонентом розчину.

§ 83. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

Якщо кристали малорозчинної солі побудовані з йонів, то в розчин переходять не молекули, а йони солі. Для малорозчинної сполуки, наприклад BaSO_4 або AgCl , що перебуває у стані рівноваги із своїм насиченим розчином, рівняння динамічної рівноваги має вигляд:



тобто за сталої температури за одиницю часу в розчин переходить така кількість солі, яка за той самий час із розчину випадає в осад (тверду фазу).

Для наведеного вище зворотного процесу за сталої температури можна записати:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K, \quad (43)$$

де K — константа рівноваги.

Із рівняння (43) випливає, що в насиченому за певної температури розчині добуток концентрацій йонів малорозчинного електроліту є сталою величиною, яку називають *добутком розчинності* і позначають ДР. Тоді для насиченого розчину BaSO_4 (за температури 25°C) рівняння (43) запишемо як

$$\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

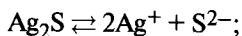
У загальному вигляді вираз добутку розчинності насиченого розчину малорозчинної речовини K^+A^- , що розпадається на йони за рівнянням



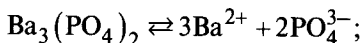
матиме вигляд:

$$\text{ДР}_{\text{K}_x\text{A}_y} = [\text{K}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y.$$

Наприклад, для малорозчинних у воді солей Ag_2S і $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ маємо:



$$\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-50};$$



$$\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 6 \cdot 10^{-39}.$$

Значення добутку розчинності для деяких малорозчинних електролітів за кімнатної температури ($18-20^\circ\text{C}$) наведено в табл. 23.

Таблиця 23. Значення добутку розчинності для деяких малорозчинних електролітів

Формула сполуки	ДР	Формула сполуки	ДР	Формула сполуки	ДР
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-33}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Zn(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-17}$
PbBr ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-19}$
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$

Виходячи із значень ДР, можна порівнювати розчинність різних сполук, які дисоціюють, на однакове число йонів. З даних табл. 23 випливає, що серед сульфатів найменш розчинною є сіль барію, а з галогенідів аргентуму і свинцю — їхні йодиди; Zn(OH)₂ розчиняється у воді краще, ніж Al(OH)₃.

Значення добутку розчинності (ДР) погано розчинних у воді сполук можна обчислити за їх розчинністю. Оскільки ДР сполуки за певної температури є сталою величиною, то збільшення концентрації в розчині одного з йонів, на які дисоціює сполука, зумовлює зменшення концентрації іншого. Якщо до насиченого розчину BaSO₄ додати розчин сполуки, що містить йони SO₄²⁻, то рівновага порушується і, згідно з принципом Ле Шательє, вона зміститься ліворуч, тобто з розчину почне випадати BaSO₄. Те саме відбувається і після введення в насичений розчин BaSO₄ надлишку йонів барію.

Отже, введення однойменних йонів у розчин малорозчинного електроліту знижує його розчинність. Цей висновок має велике практичне значення, зокрема в кількісному аналізі, оскільки дає змогу майже повністю осаджувати той чи інший йон у вигляді малорозчинної сполуки.

§ 84. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ЙОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ

Чиста вода — слабкий електроліт, який незначною мірою проводить електричний струм. Так, за температури 22 °С її ступінь електролітичної дисоціації дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$, тобто дисоціює лише одна з 555 000 000 молекул води. Однією з причин такої незначної дисоціації води є те, що дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, які є типовими для води. Дисоціацію води можна записати у дві стадії:

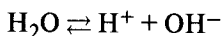
- 1) $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (ендопроцес);
- 2) $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ (екзопроцес),

або



Реакції на зразок (44) називають *реакціями автоіонізації*, або *автопротолізу*. В них одна молекула води відіграє роль кислоти (відщеплює протон), а друга — основи (приєднує протон). Гідратований протон H_3O^+ називають *йоном гідроксонію*. Утворення під час дисоціації води катіонів H_3O^+ та аніонів OH^- доводить її амфотерну природу.

Для спрощення й зручності запису в рівнянні дисоціації води не враховують другу стадію утворення йонів H_3O^+ . Застосувавши до рівноваги



закон дії мас, матимемо:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \text{ або } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}],$$

де K — константа електролітичної дисоціації води.

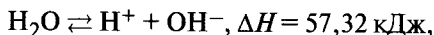
Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$), то фактично $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ (кількість дисоційованих молекул води не враховують), тоді

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Константу $K_{\text{H}_2\text{O}}$ називають *йонним добутком води*. За температури 22°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. Це значення можна дістати так. Відомо, що концентрація йонів H^+ і OH^- у воді однакова і дорівнює добутку ступеня дисоціації води на її концентрацію. Молярна концентрація води (незначною концентрацією H^+ - та OH^- -йонів нехтують) дорівнює частці від ділення маси 1 л води на її молекулярну масу: $C = 1000/18 = 55,56$ моль/л. Отже, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = C\alpha = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} = 10^{-7}$ моль/л. Звідси

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (10^{-7})^2 = 10^{-14} \quad (22^\circ\text{C}).$$

Значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (часто позначають K_w) — стала величина за певної температури. Оскільки дисоціація води є ендотермічним процесом:



то нагрівання води зміщує рівновагу в бік утворення йонів води, що спричинює збільшення величини $K_{\text{H}_2\text{O}}$, і навпаки:

$$(0^\circ\text{C}) K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,11 \cdot 10^{-14}; \quad (25^\circ\text{C}) K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,01 \cdot 10^{-14};$$

$$(18^\circ\text{C}) K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,57 \cdot 10^{-14}; \quad (50^\circ\text{C}) K_{\text{H}_2\text{O}} = 5,47 \cdot 10^{-14};$$

$$(22^\circ\text{C}) K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}; \quad (100^\circ\text{C}) K_{\text{H}_2\text{O}} = 59 \cdot 10^{-14}.$$

Водневий показник. За кімнатної температури (22 °С) нейтральні розчини мають однакову концентрацію: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л і $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. Таке саме значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ мають за цієї температури також водні розчини кислот і основ. Тому, якою б великою не була концентрація гідроген-йонів, концентрація гідроксид-йонів не матиме нульового значення або навпаки. Це дає змогу обчислювати концентрацію $[\text{H}^+]$ або $[\text{OH}^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{і} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Наприклад, концентрація йонів гідрогену в $5 \cdot 10^{-3}$ М розчині гідроксиду натрію становить:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Проте записувати концентрації йонів H^+ або OH^- через від'ємний ступінь не зовсім зручно. Тому кислотні властивості розчинів данський біохімік С. Сервисен (1909 р.) запропонував характеризувати величиною водневого показника рН, який визначають за співвідношенням

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

або

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}, \quad (45)$$

оскільки експериментально в розчині визначають не концентрацію йонів гідрогену, а їх активність. Рівняння (45) можна записати як

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] f_{\text{H}^+},$$

де f_{H^+} — коефіцієнт активності йонів гідрогену, значення якого в розведених розчинах наближається до одиниці, тоді $a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+]$.

Оскільки концентрація йонів гідрогену може змінюватися у межах йонного добутку, то рН змінюється в інтервалі від нуля до чотирнадцяти.

У нейтральному розчині $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л; $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$, а в кислому розчині $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л; $\text{pH} < 7$. Так, для 10^{-3} н розчину HCl $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} = 3$. Для розчину KOH такої самої концентрації

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}; \quad \text{pH} = 11.$$

Отже, нейтральний розчин $\text{pH} = 7$, кислий — $\text{pH} < 7$, лужний $\text{pH} > 7$.

Розчини, значення рН яких знаходиться в інтервалі від 0 до 3, належать до сильноокислих. Якщо рН = 4...6, то це слабкоокисле середовище. Слабколузні розчини мають рН = 8...10, а сильнолузні рН = 11...14.

Розчини, в яких $[H^+] > 1$ моль/л, мають від'ємне значення рН. Наприклад, якщо $[H^+] = 2$ моль/л, то рН = -0,3. В розчинах, де $[H^+] < 10^{-14}$ моль/л, рН > 14. Наприклад, якщо $[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$, то рН = 14,3.

Визначення рН розчинів має велике практичне значення в хімії, біології, медицині, харчовій промисловості, сільському господарстві тощо. Так, ґрунтознавцям обов'язково потрібно знати рН ґрунтів, щоб правильно проводити комплекс агрохімічних заходів для вирощування високих урожаїв. У медицині дуже важливо знати рН, наприклад, крові, шлункового соку, оскільки відхилення рН від норми свідчить про хвороботворні процеси в організмі людини. Так, рН крові здорової людини дорівнює приблизно 7,4, а хворої — 5,9. Нормальне значення рН шлункового соку дорівнює двом, тоді як менші значення свідчать про підвищену кислотність, а більші — про знижену, що особливо небезпечно, оскільки знижується бактерицидна здатність шлункового соку. Підвищена кислотність також небезпечна, оскільки може свідчити про наявність бактерії *helicobacter pylori*, що є збудником виразкової хвороби і в багатьох випадках зумовлює рак шлунка. Дуже важливим є контроль рН хімічних і біологічних процесів за участю ферментів, оскільки біокаталізатори — ферменти працюють лише за певних значень рН, що зумовлює перебіг життєво важливих процесів у живих організмах.

Буферні розчини. В багатьох хімічних і біологічних процесах слід підтримувати сталі значення рН розчину впродовж усього досліджу, під час якого змінюється концентрація йонів гідрогену. Це досягається введенням у досліджувану систему буферного розчину.

Розчини, значення рН яких майже не змінюються після введення невеликої кількості сильної кислоти або луку і не залежать від розведення, називають буферними розчинами, або буферами.

Буферні розчини — це суміші концентрованих розчинів слабкої кислоти та її солі або слабкої основи та її солі. Наприклад, ацетатний буферний розчин, що має рН = 4,76, добувають змішуванням однакових об'ємів розчинів CH_3COOH і CH_3COONa однакової концентрації. Це приклад кислого буферного розчину. Прикладом основного буферного розчину є амоніачний буфер, який складається із розчинів $NH_3 \cdot H_2O$ і NH_4Cl .

Величину рН буферного розчину, наприклад ацетатного, обчислюють за допомогою відповідних формул. Наприклад, якщо ацетатний буферний розчин має концентрацію кислоти і солі 1 моль/л, то концентрацію гідроген-йонів, тобто його рН, визначають так:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}, \text{ звідси } [H^+] = K_{\text{дис}} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}.$$

Наближено вважають, що рівноважна концентрація оцтової кислоти дорівнює її загальній концентрації, а концентрація іонів CH_3COO^- — концентрації солі:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}}; \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COONa}},$$

тоді

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (46)$$

Логарифмуючи рівняння (46) і змінюючи знаки на протилежні, отримуємо:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кислоти}} - \lg \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}},$$

де $\text{p}K_{\text{кислоти}} = -\lg K_{\text{дис}}$.

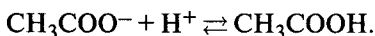
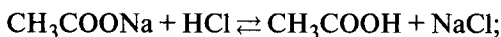
Якщо $C_{\text{кислоти}} = C_{\text{солі}}$, то pH буферного розчину визначають за величиною $\text{p}K_{\text{кислоти}}$, тобто $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кислоти}}$. Змінюючи співвідношення концентрацій кислоти та її солі, можна добути буферні розчини з різними значеннями pH.

Для буферного розчину, який складається із слабкої основи та її солі ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$), pH обчислюють за рівнянням

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{основи}} + \frac{C_{\text{основи}}}{C_{\text{солі}}}.$$

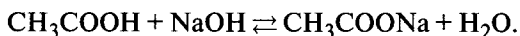
Так, за однакової концентрації розчинів $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і NH_4Cl pH амоніачного буферного розчину має значення 9,25 ($K_{\text{дисNH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ і $\text{p}K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 4,75$, $\text{pH} = 14 - 4,75$).

Якщо до ацетатного буферного розчину додати невелику кількість сильної кислоти, то його pH майже не зміниться. Це пояснюється тим, що ацетат-йони зв'язують йони Гідрогену, утворюючи слабкий електроліт CH_3COOH :

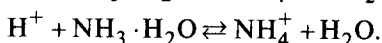
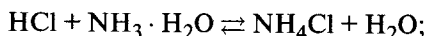


Розрахунки показують, що коли до 1 л 0,1 M ацетатного буферного розчину додати 0,01 моль HCl (0,75 мл 39 %-го розчину соляної кислоти), то pH збільшиться лише на 0,09.

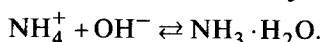
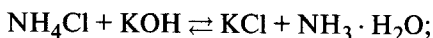
Величина pH ацетатного буферного розчину після добавлення до нього сильної основи, наприклад KOH, також майже не змінюється, оскільки надлишок лугу при цьому нейтралізує оцтова кислота буферного розчину



Амоніачний буферний розчин діє аналогічно ацетатному. Надлишок іонів гідрогену нейтралізує гідрат амоніаку:



Гідроксид-йони зв'язуються йонами амонію:

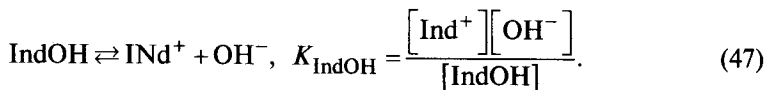
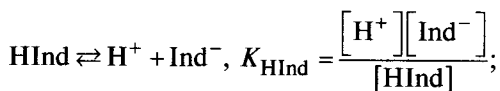


Буферні розчини характеризують їх буферною ємністю. *Буферна ємність* — це кількість молів еквівалентів кислоти або основи, яку потрібно додати до 1 л буферного розчину для того, щоб змінити його рН на одиницю. Максимальну буферну ємність мають розчини з однаковими концентраціями кислоти (основи) та солі.

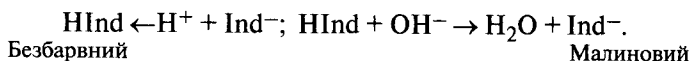
Індикатори. Для швидкого і наближеного визначення рН різних розчинів використовують індикатори. Деякі з них дають змогу визначити рН з точністю до 0,1 одиниці рН. Точні значення рН розчину можна отримати за допомогою спеціальних приладів — рН-метрів.

Індикатори — це складні органічні речовини, які за хімічними властивостями є слабкими кислотами або слабкими основами. Вони змінюють своє забарвлення залежно від концентрації іонів гідрогену або гідроксиду. Кислотні індикатори скорочено можна записати як HInd, а основні — IndOH, де Ind — аніон або катіон індикатора.

Для кислотних та основних індикаторів як слабких електролітів рівняння дисоціації і відповідні їм константи дисоціації мають вигляд:



Розглянемо зміну забарвлення фенолфталеїну в кислому і лужному середовищах. Відомо, що цей індикатор у нейтральному і кислому середовищах безбарвний, а в лужному має малинове забарвлення. Оскільки фенолфталеїн — слабка кислота, то відповідно до рівняння (47) збільшення в розчині концентрації іонів Гідрогену сприяє зміщенню рівноваги у бік утворення безбарвних молекул індикатора. Навпаки, якщо до розчину фенолфталеїну додати розчин лугу, то йони гідроксиду взаємодіють з йонами Гідрогену індикатора, і рівновага зміщується у бік збільшення концентрації забарвлених аніонів Ind⁻. Отже,



Таблиця 24. Властивості найважливіших індикаторів

Індикатор	Характер індикатора	Інтервал переходу рН	Забарвлення	
			в лужному середовищі	в кислому середовищі
Метилловий	Оснóвний	3,1—4,5	Жовте	Рожеве
оранжевий	Оснóвний	4,2—6,3	Жовте	Червоне
червоний	Кислотний	5,0—8,0	Сине	Червоне
Лакмус	Кислотний	8,3—9,8	Малинове	Безбарвне
Фенолфталеїн				

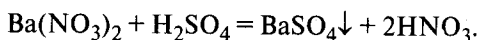
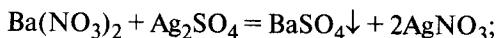
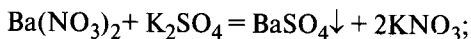
Зміна забарвлення індикаторів відбувається у певному інтервалі значень рН розчину. Так, перехід від безбарвної кислотної форми фенолфталеїну до малинової спостерігається в інтервалі рН = 8,3...9,8. Для індикатора метилового оранжевого ділянка зміни забарвлення знаходиться в інтервалі рН від 3,2 до 4,5, що відповідає інтервалу концентрації йонів гідрогену $6,3 \cdot 10^{-4}$... $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

У табл. 24 наведено властивості найважливіших індикаторів.

§ 85. РЕАКЦІ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ЙОННІ РІВНЯННЯ

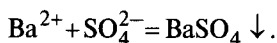
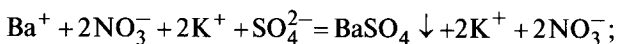
Згідно з теорією електролітичної дисоціації, реакції в розчинах електролітів відбуваються між йонами. Реакції між йонами відбуваються лише тоді, коли внаслідок їх взаємодії утворюється малорозчинна чи летка сполука або слабкий електроліт.

Розглянемо приклади утворення малорозчинних продуктів реакції. Якщо до розчину барій нітрату додати розчин калій сульфату або іншої солі, яка у своєму складі має сульфат-йони (наприклад, амоній сульфат, магній сульфат, галуни), то випадає білий осад барій сульфату. Замість розчину солі можна додати сульфатну кислоту. Запишемо кілька рівнянь реакцій утворення барій сульфату:



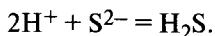
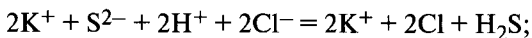
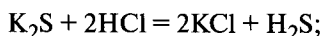
Наведені рівняння свідчать про те, що утворення малорозчинного у воді барій сульфату є наслідком взаємодії лише двох йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} . Якщо записати добре розчинні та сильні електроліти для всіх трьох рівнянь реакції утворення BaSO_4 у вигляді йонів і скоротити однакові йони в цих рівняннях, то побачимо, що фактично реакція відбувається між йонами

Ba^{2+} і SO_4^{2-} , а всі інші йони ніяких змін не зазнають. Наприклад:

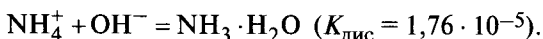
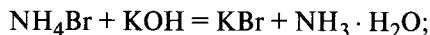
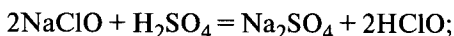


Це рівняння є йонним рівнянням утворення барій сульфату. Таким самим йонним рівнянням описують взаємодію інших солей барію з сульфатною кислотою або натрій сульфатом. Тому немає потреби писати громіздкі молекулярні рівняння реакцій між електролітами, а краще записувати їх йонну форму, яка і відображує суть хімізму процесу.

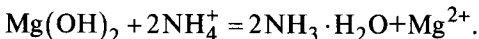
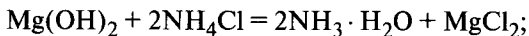
Прикладом реакції з утворенням леткої речовини є реакція взаємодії калій сульфіді та хлоридної кислоти, оскільки розчинність сірководню у воді незначна і після нагрівання розчину різко зменшується:



Приклади утворення малодисоційованої сполуки — це звичайні реакції нейтралізації, які є оберненими відносно реакції дисоціації води, та утворення слабкої кислоти чи слабкої основи:

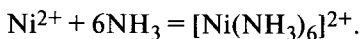
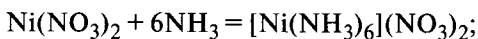


Утворення розчинного малодисоційованого гідрату амоніаку спричинює розчинення осадів деяких гідроксидів металів за наявності солей амонію, наприклад:

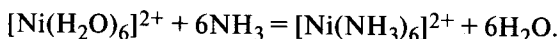


Слід також розглянути реакції утворення комплексних йонів і малодисоційованих солей, які є слабкими електролітами.

Комплексні катіони або аніони легко утворюють *d*-елементи. Так, у водному розчині солі купруму(II), кобальту(II), нікелю(II) та інших металів взаємодіють з амоніаком з утворенням комплексних амоніакатів:

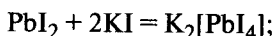


Ці рівняння реакцій є спрощеними, оскільки у воді йони Ni^{2+} гідратують, утворюючи аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Тому йонне рівняння утворення комплексного катіона має вигляд:

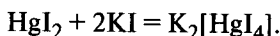


Аналогічно записують йонні рівняння утворення комплексних катіонів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ і $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Комплексні аніони, або ацидокомплекси, утворюються, наприклад, унаслідок розчинення в надлишку йодиду лужного металу важкорозчинних у воді сполук PbI_2 і HgI_2 :

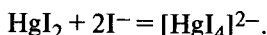
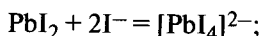


Жовтий Безбарвний
осад розчин



Червоний Безбарвний
осад розчин

Йонні рівняння утворення аніонів $[\text{PbI}_4]^{2-}$ і $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



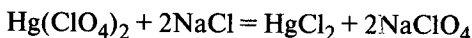
Сполуки PbI_2 і HgI_2 не лише важкорозчинні, а й малодисоційовані. Так, константа дисоціації HgI_2

$$K_{\text{HgI}_2} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2}{[\text{HgI}_2]} = 1,5 \cdot 10^{-24},$$

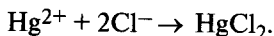
а значення константи дисоціації комплексного аніона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ще менше:

$$K_{\text{HgI}_4^{2-}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]} = 1,5 \cdot 10^{-30}.$$

Дуже малі значення констант дисоціації HgI_2 і комплексного аніона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ свідчать про те, що в насиченому розчині солі HgI_2 або в розчині солі $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ майже немає вільних йонів Hg^{2+} , тобто їх аквакомплексів $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. У водному розчині солі HgCl_2 , яка дисоціює дуже погано ($K_{\text{дис}} = 1,7 \cdot 10^{-18}$), майже немає вільних йонів Hg^{2+} . Тому рівновага реакції



повністю зміщена праворуч і йонне рівняння має вигляд



Отже, утворення в розчині стійких комплексних йонів (катионів, аніонів або нейтральних комплексів) зумовлює зміщення йонної рівноваги праворуч, унаслідок чого реакції між електролітами відбуваються майже до кінця. Що стійкіший комплекс, то повніша буде взаємодія між йонами електролітів, що утворюють цей комплекс.

§ 86. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

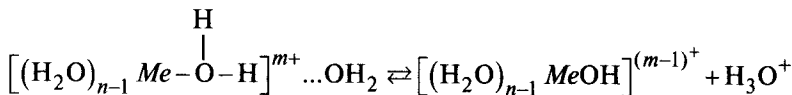
Електролітична дисоціація води на йони Гідрогену і гідроксиду спричинює те, що вони можуть утворювати з йонами солей слабкі або малорозчинні електроліти. Внаслідок цього концентрація йонів води змінюється і багато які розчини середніх солей мають кислу або лужну реакцію (рН розчинів таких солей зазвичай більше або менше семи).

Взаємодія солі з водою, яка зумовлює утворення слабого або важкорозчинного електроліту та зміну рН розчину, називають гідролізом солі. Гідроліз можна визначити як реакцію обмінного розкладання солі водою або як процес, обернений реакції нейтралізації. Отже, гідроліз — це рівноважний процес, тому можна створити умови, за яких сіль гідролізувати не буде. Гідроліз солі є окремим випадком взаємодії йонів солі з розчинником — водою. *Взаємодію солі з розчинником, що супроводжується утворенням слабого електроліту, називають сольволізом.*

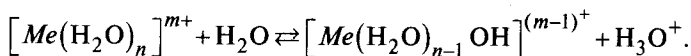
Гідролізу зазнають солі, що утворюються за участю слабких кислот і основ. Солі, що є похідними сильних кислот та основ, не гідролізують, оскільки їхні йони (катиони й аніони) не зв'язують йони води (OH^- або H^+), а отже, і не зміщують її йонну рівновагу. Тому розчини таких солей, як NaClO_4 , KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ не гідролізують, а їх розчини нейтральні ($\text{pH} \approx 7$).

Залежно від типу солі механізм гідролізу останньої буває різним. У водному розчині катиони гідратують завдяки донорно-акцепторному, а аніони — завдяки водневому зв'язку. Катионні аквакомплекси $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$, у свою чергу, також гідратують за рахунок водневого зв'язку, що послаблює зв'язок $\text{O}-\text{H}$ в координованих молекулах води аквакомплексу. Що менший радіус катіона і що вищий ступінь його окиснення, тим більшою мірою послаблюється зв'язок $\text{O}-\text{H}$.

Унаслідок розриву цього зв'язку в координованій молекулі води утворюються гідроксоній-йон H_3O^+ та аквагідроксидокатіон, що має заряд на одиницю менший, ніж у вихідному аквакомплексі $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$. Це можна проілюструвати такою схемою:



або



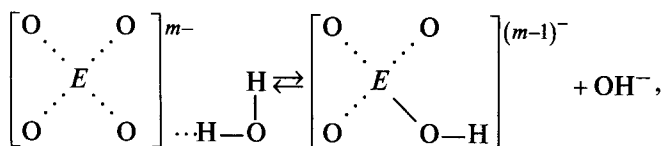
Для спрощення й зручності запису подібні рівняння гідролізу за катіоном записують так:



Поява в розчині солі надлишку H_3O^+ (H^+)-йонів зумовлює кисле середовище розчину.

Гідратація аніона молекулою води завдяки утворенню водневого зв'язку може призвести до переходу останнього у ковалентний. Цей перехід здійснюється тим легше, чим більший негативний заряд і менший радіус аніона. Тому, наприклад, солі ортосилікатної кислоти (H_4SiO_4) гідролізують повніше, ніж ортофосфатної (H_3PO_4), а сульфати меншою мірою, ніж фосфати, оскільки заряд аніонів зменшується в ряду: $SiO_4^{4-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-}$.

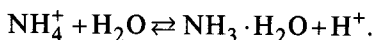
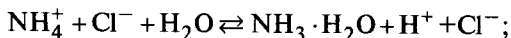
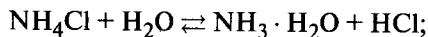
Гідроліз солі за аніоном можна подати такою схемою:



що зумовлює появу в розчині солі надлишку йонів OH^- , внаслідок чого середовище стає лужним.

Розглянемо типові випадки гідролізу солей.

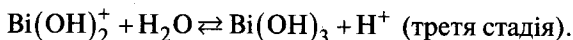
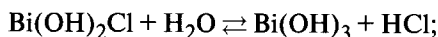
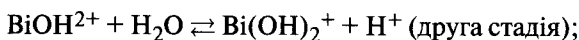
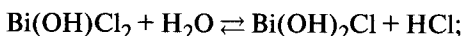
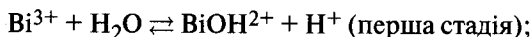
Сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою. Це найпоширеніший випадок, оскільки більшість гідроксидів металів, зокрема багатовалянтних, є слабкими основами. Солі слабких основ і сильних кислот гідролізують з утворенням слабкої основи (якщо це сіль однокислотної основи) або основних солей. При цьому утворюється вільна сильна кислота, а розчини таких солей мають кислу реакцію ($pH < 7$). Наприклад, гідроліз NH_4Cl відбувається так:



Йони NH_4^+ взаємодіють з гідроксид-йонами води, утворюючи слабкий електроліт $NH_3 \cdot H_2O$. Йони водню води не утворюють з йонами Cl^- молекул, оскільки HCl — це сильний електроліт. Отже, в розчині створюється певний надлишок йонів водню, і тому розчин NH_4Cl має кислу реакцію.

Подібно, але постадійно (ступінчасто) гідролізують солі, утворені багатокислотними слабкими основами. При цьому гідроліз солі відбувається переважно за першою стадією:

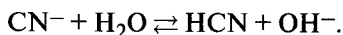
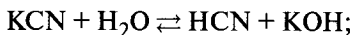




Такі самі рівняння реакцій гідролізу можна записати для солей AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ та ін.

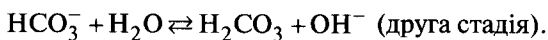
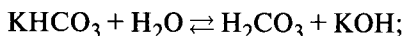
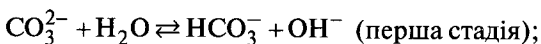
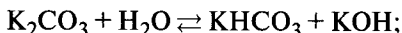
Оскільки гідроліз солі — зворотний процес, то, щоб запобігти її гідролізу (змістити рівновагу вліво), до розчину потрібно додати відповідну кислоту, наприклад HCl (при гідролізі хлоридів металів: AlCl_3 , BiCl_3 або FeCl_3).

Сіль, утворена слабкою кислотою і сильною основою. Прикладом таких солей є KCN , CH_3COOK , K_2CO_3 , Na_2S , K_3PO_4 тощо. Запишемо рівняння гідролізу деяких з них:



Отже, внаслідок гідролізу солі утворюється деякий надлишок йонів OH^- , і тому розчини солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою, мають лужну реакцію ($\text{pH} > 7$).

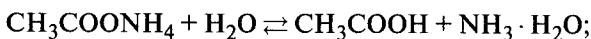
Солі багатоосновних кислот гідролізують поетапно (ступінчасто):

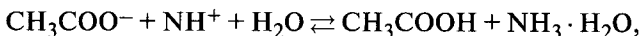


Тому солі, що складаються з аніонів слабких кислот і катіонів сильних основ, гідролізують з утворенням слабкої кислоти або кислотної солі. Зміщення рівноваги гідролізу вліворуч у бік утворення середньої солі можна провести, додаючи до розчину солі розчин відповідного лугу.

Сіль, утворена слабкою основою і слабкою кислотою. Гідроліз таких солей відбувається досить повно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані або малорозчинні речовини.

Багато солей цього типу гідролізують незворотно. Розчин солі внаслідок її гідролізу може мати такі значення $\text{pH} = 7$; $\text{pH} > 7$; $\text{pH} < 7$. Ці значення визначаються константою дисоціації більш сильного електроліту (кислоти або основи). Тому, хоч ацетат амонію і гідролізує:





але його розчин має $\text{pH} \cong 7$, оскільки константи дисоціації CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$) і $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_{\text{дис}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$) майже однакові.

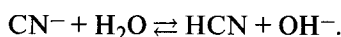
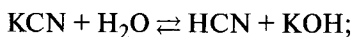
Прикладом повного гідролізу солі є взаємодія алюмінію сульфіді з водою:



Отже, внаслідок гідролізу з водних розчинів неможливо добути такі солі слабких кислот і слабких основ, як Cr_2S_3 , CuCO_3 та ін.

Ступінь і константа гідролізу. Кількісно, як і процес дисоціації електроліту, гідроліз солі оцінюють за ступенем та константою гідролізу.

Ступінь гідролізу солі h — це відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації. Як і ступінь дисоціації, ступінь гідролізу змінюється в межах від 0 до 1, або від 0 до 100 %. Оскільки гідроліз солі є зворотним процесом, то до нього застосовний закон дії мас і його можна характеризувати константою гідролізу K_{Γ} . Як приклад запишемо рівняння гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою:



У розбавлених розчинах концентрація води є майже сталою величиною, тому рівняння константи гідролізу цієї солі має такий вигляд:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}. \quad (48)$$

Помноживши чисельник і знаменник рівняння (48) на $[\text{H}^+]$, отримуємо:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} = K_w / K_{\text{дис.кислоти}}.$$

Отже, константа гідролізу солі, що складається з катіона сильної основи та аніона слабкої кислоти, дорівнює частці від ділення йонного добутку води K_w на константу дисоціації кислоти $K_{\text{дис.кислоти}}$:

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{дис.кислоти}}.$$

Що менше значення має константа гідролізу солі, то менше гідролізує сіль, і навпаки.

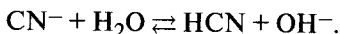
За аналогією з попереднім випадком можна довести, що константа гідролізу солі, яка складається з катіона слабкої основи та аніона сильної кислоти,

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{дис.основи}},$$

а для солі, утвореної слабкими основою і кислотою,

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{дис.основи}} K_{\text{дис.кислоти}}}.$$

Для того, щоб визначити зв'язок між K_{Γ} і h , наприклад, для солі сильної основи і слабкої кислоти KCN, запишемо йонне рівняння її гідролізу:



Якщо початкову концентрацію солі в розчині позначити через C (моль/л), а ступінь гідролізу солі — через h , то рівняння (48) матиме вигляд, подібний до рівняння (45):

$$K_{\Gamma} = \frac{ChCh}{C(1-h)}, \text{ або } K_{\Gamma} = \frac{Ch^2}{1-h}. \quad (49)$$

Якщо $h \ll 1$, рівняння (49) спрощується:

$$K_{\Gamma} \approx Ch^2 \text{ і } h \approx \sqrt{K_{\Gamma}/C}.$$

Оскільки

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{дис.кислоти}}, \text{ то } h \approx \sqrt{K_w / CK_{\text{дис.кислоти}}}. \quad (50)$$

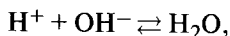
З рівняння (50) можна зробити кілька важливих висновків:

- ступінь гідролізу тим більший, чим менша концентрація розчину солі;
- гідроліз солі зростає з підвищенням температури розчину, оскільки при цьому збільшується концентрація йонів H^+ і OH^- (у разі підвищення температури K_w зростає);
- чим слабкішою є кислота (основа), аніон (катион) якої утворює сіль (чим менша $K_{\text{дис}}$), тим повніше гідролізує сіль.

Ці висновки справедливі для випадків гідролізу солей, утворених слабкою основою та сильною кислотою або слабкими основою і кислотою.

§ 87. ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, кислотні властивості водних розчинів пов'язані з наявністю в розчині йонів H^+ (зокрема H_3O^+), а основні — йонів OH^- . Кислотно-основна взаємодія визначається рівновагою



отже, теорію кислот і основ Арреніуса застосовують лише для водних розчинів. Однак кислотно-основні перетворення спостерігаються не лише у воді, і не обов'язково відбуваються за участю лише кислот і основ Арреніуса. Так, з погляду теорії електролітичної дисоціації, NH_3 не є основою, але з хлороводнем він утворює таку саму сіль NH_4Cl , що утворюється під

час взаємодії водних розчинів цих сполук. Ось чому для пояснення цього та інших фактів кислотно-основної взаємодії, які не вкладаються в уявлення Арреніуса, слід ознайомитися з основними положеннями деяких теорій кислот і основ.

Протонна теорія кислот і основ Бренстеда — Лоурі пов'язує кислотні властивості сполук із їх здатністю відщеплювати протон.

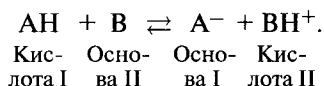
Кислотою називають будь-яку сполуку, що відщеплює протон, тобто є донором протона. Кислоти Бренстеда — Лоурі називають Н-кислотами.

Основа — це сполука, що приєднує протон. Отже, основи — це акцептори протона, але вони необов'язково мають бути джерелом гідроксид-іонів.

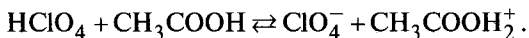
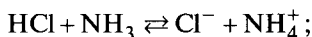
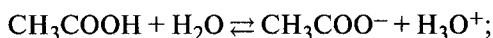
Характерною особливістю протонної теорії є те, що продуктом кислотно-основної взаємодії є не сіль, а інша кислота та основа. Тому солеутворення не є обов'язковою ознакою кислотно-основної взаємодії.

Важливо, що кислота може виявляти свої кислотні властивості лише за наявності основи, і навпаки. Це головне положення протонної теорії кислот і основ.

Кисотно-основну взаємодію загалом можна записати у вигляді рівноважного рівняння

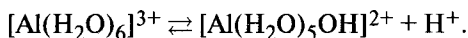


Отже, кислота I перетворюється на основу I, а основа II — на кислоту II. Ці дві пари кислот і основ називають *кореспондуючими*, або *відповідними*. Розглянемо приклади кореспондуючих пар кислот і основ:



Кислота I Основа II Основа I Кислота II

Із наведених прикладів можна зробити висновок, що кислотами (донорами протонів) або основами (акцепторами протонів) можуть бути не лише нейтральні молекули, а й йони. Тому існують нейтральні, катіонні та аніонні кислоти й основи. Так, аквакомплекс $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ є кислотою, оскільки він є донором протона:



Отже, з погляду протонної теорії гідроліз солі алюмінію є кислотно-основним процесом, в якому роль кислоти відіграє гідратований йон алюмінію (аквакомплекс), а основи — вода:



Кислота I Основа II Основа I Кислота II

Йон HSO_4^- може виявляти властивості як кислоти ($\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$), так і основи ($\text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$). Це приклад аніонної кислоти та аніонної основи.

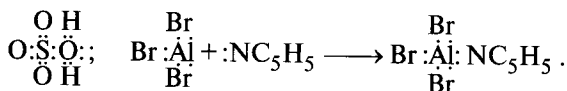
Отже, протонна теорія Бренстеда—Лоурі є більш загальною і пояснює ширше коло фактів.

Електронна теорія кислот і основ Льюїса формулює поняття «кислота» і «основа» на основі електронної будови молекул.

Основа — речовина, що має вільну пару електронів, яка може бути використана для утворення стійкого електронного угруповання іншого атома. Таким стійким угрупованням є октет (восьмиелектронна конфігурація атома).

Кислота — речовина, що може використати вільну пару електронів атома іншої молекули для утворення стійкого електронного угруповання одного із своїх атомів. На відміну від водневих Н-кислот, кислоти Льюїса позначають як *L-кислоти* (від початкової літери прізвища автора цієї теорії *Lewis*). Електронна теорія кислот і основ розглядає Н-кислоти як окремий клас *L-кислот*, вона значно збільшила кількість речовин, що належать до кислот.

Приклад кислотно-основної взаємодії за Г. Н. Льюїсом (взаємодія AlBr_3 з піридином):



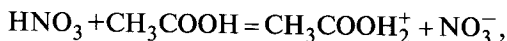
Із наведених схем видно, що після кислотно-основної взаємодії утворилися продукти, в яких атоми алюмінію мають стійку октетну оболонку.

Як більш загальна, ніж протонна, електронна теорія Льюїса має деякі недоліки, одним з яких є нездатність пояснити амфотерність хімічних сполук.

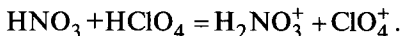
Хімічна теорія кислот і основ Ганча стверджує, що головною ознакою кислотно-основної взаємодії є солеутворення. Сіллю вважають будь-який відносно стійкий продукт приєднання основи до кислоти. Так, моногідрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ А. Ганч розглядав як сіль гідроксонію H_3OClO_4 подібно до того, як NH_4ClO_4 можна вважати продуктом приєднання NH_3 до HClO_4 .

Сполуки приєднання на зразок H_3OClO_4 і NH_4ClO_4 А. Ганч назвав «*онієвими*» солями: гідроксоній перхлорат, амонію перхлорат.

Важливою особливістю хімічної теорії кислотно-основної взаємодії Ганча є уявлення про амфотерність як загальну властивість хімічних сполук. Залежно від умов одна й та сама речовина може бути або кислотою, або основою. Наприклад, така сильна кислота, як HNO_3 , виявляє амфотерні властивості. Так, під час взаємодії з оцтовою кислотою вона віддає протон і виявляє властивості кислоти:



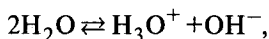
а у парі з сильнішою, ніж сама, перхлоратною кислотою виявляє властивості основи:



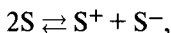
Отже, амфотерні властивості кислота виявлятиме тим легше, чим вона слабкіша. Тому основні властивості відносно сильних кислот виявляють такі кислоти, як CH_3COOH , HNO_2 , H_3PO_4 тощо.

Теорія сольвосистем Кеді — Франкліна була спробою узагальнити й поширити основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса на інші розчинники.

Якщо для води процес дисоціації (автоїонізації) запишемо як рівняння

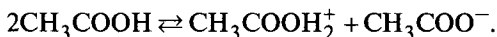
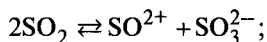


то і для інших розчинників, здатних до автоїонізації, загалом можна записати:



де S — молекула розчинника.

Наприклад, рідкі амоніак та сульфур(IV) оксид і безводна оцтова кислота дисоціюють на йони:



Катіон розчинника (H_3O^+ , NH_4^+ , SO^{2+} , $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) називають йоном ліонію, а аніон розчинника (OH^- , NH_2^- , CH_3COO^-) — йоном ліату. Тепер можна сформулювати поняття «кислота» та «основа» згідно з теорією сольвосистем.

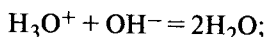
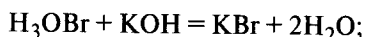
Кислота — це речовина, яка під час дисоціації в розчиннику відщеплює катіон, аналогічний катіону розчинника (йон ліонію).

Основа — речовина, яка під час дисоціації в розчиннику відщеплює аніон, аналогічний аніону розчинника (йон ліату).

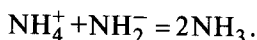
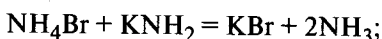
Виходячи з цих визначень, у воді, рідкому амоніаку, оксиді сульфуру(IV) кислотами будуть сполуки, які під час дисоціації збільшують концентрацію катіонів розчинників: H_3O^+ , NH_4^+ , SO^{2+} . Якщо у воді кислотами є HCl , HNO_3 та інші, які дисоціюють з утворенням йона гідроксонію H_3O^+ , то в рідкому амоніаку кислотами будуть солі амонію, наприклад NH_4Br , а в рідкому оксиді сульфуру(IV) — сполука SOCl_2 . Основами в рідкому амоніаку є аміді лужних металів (NaNH_2 , KNH_2), а в сульфур(IV) оксиді — сульфіти металів (K_2SO_3 тощо).

Аналогія між водними і неводними розчинами добре ілюструється на прикладі реакції нейтралізації:

у воді



у рідкому амоніаку



В обох випадках утворюються одна й та сама сіль KBr, яка під час дисоціації не утворює йонів ліонію та ліату, і розчинник. Аналогію між водними і неводними розчинами можна перенести також на інші хімічні реакції.

Незважаючи на деякий формалізм (кожному розчиннику відповідають лише «свої» кислоти та основи), теорія сольвосистем дала змогу розширити і перенести закономірності кислотно-основних перетворень на інші розчинники.

§ 88. КОЛОЇДНІ РОЗЧИНИ

За ступенем дисперсності диспергованої фази (1—100 нм) колоїдні розчини є проміжними між грубодисперсними системами (суспензіями, емульсіями) та молекулярними (істинними) розчинами.

Англійський хімік Т. Грем довів, що водні розчини клею, желатину, крохмалю та інших високомолекулярних речовин дифундують дуже повільно, а молекули цих речовин, на відміну від молекул речовин, що утворюють істинні розчини, не проникають крізь напівпроникну перегородку. Цю особливість колоїдних часточок використовують для очищення колоїдних розчинів від домішок електролітів. Метод очищення колоїдних розчинів від домішок називають *діалізом*.

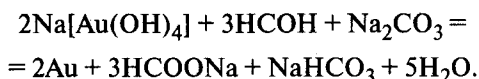
За проникною здатністю часточок колоїдних розчинів та електролітів Т. Грем поділив усі речовини на *кристалоїди* і *колоїди*. Цей поділ є умовним, оскільки за звичайних умов NaCl є кристалічною речовиною (кристалоїдом), а в бензені він утворює колоїдний розчин. Навпаки, деякі речовини, що утворюють колоїдні розчини, можуть бути в кристалічному стані. Традиційно термін «колоїд» застосовують для речовин з великими молекулярними масами.

Колоїдні розчини розсіюють промені світла (*ефект Тиндаля*), що не властиве істинним розчинам. На цій властивості колоїдних розчинів ґрунтується дослідження колоїдних систем за допомогою ультрамікроскопа.

Колоїдні розчини (або золі) поділяють на *ліофобні* та *ліофільні*. Характерною особливістю ліофобних колоїдних розчинів є те, що між часточками дисперсної фази і дисперсійного середовища немає взаємодії. До ліофобних колоїдів належать колоїдні розчини As_2S_3 , AgCl , сірки та ін. На-

впаки, в розчинах ліофільних колоїдів взаємодія між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем досить значна. Дисперсна фаза спонтанно розчиняється в дисперсійному середовищі без участі третього компонента. Ліофільні колоїди утворюють органічні речовини, наприклад агар-агар, крохмаль, білки та ін. Якщо дисперсійним середовищем є вода, то ліофобні колоїди називають *гідрофобними*, а ліофільні — *гідрофільними*. Їх об'єднують одним терміном — *гідрозолі*.

Неорганічні гідрозолі добувають дисперсійним або конденсаційним методом. Дисперсійний метод полягає в перетворенні великих часточок дисперсної фази на дрібні. Для цього використовують спеціальні колоїдні млини, ультразвук тощо. Навпаки, за конденсаційного методу добування колоїдних розчинів відбувається укрупнення часточок до колоїдних розмірів агрегацією йонів або молекул. У цьому методі застосовують методи фізичної і хімічної конденсації. Так, щоб дістати золь золота, його сполуки відновлюють будь-яким відновником (краще під час нагрівання) за рівнянням



Аналогічно добувають золі срібла, платини та інших металів.

Будова колоїдних часточок. Окремі колоїдні часточки мають складну будову і їх називають *міцелами*. Схему будови міцели AgI , колоїдний розчин якої добувають взаємодією аргентум нітрату з надлишком калій йодиду, зображено на рис. 55.

У центрі міцели міститься ядро, яке складається з агрегату $(\text{AgI})_m$, на поверхні якого адсорбовано n йодид-іонів. Ці йони електростатичними силами утримують $(n-x)$ йонів Калію, утворюючи адсорбційний шар міцели.

Ядро та адсорбційний шар утворюють гранулу міцели (див. рис. 55), яка має негативний заряд, оскільки $n > (n-x)$. Заряд гранули компенсується зарядами протилежного знаку дифузійного шару (поза штриховою лінією), тому загалом міцела є електро-нейтральною часточкою. Будову міцели можна подати такою скороченою схемою:

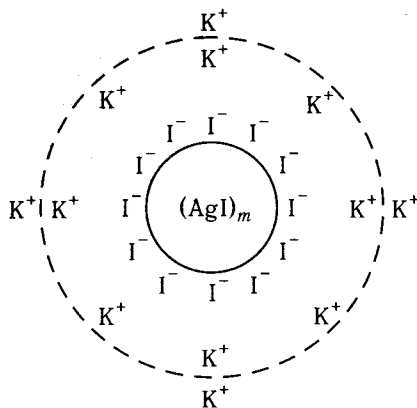
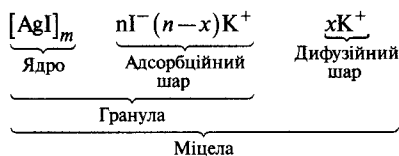


Рис. 55. Схема будови міцели аргентум йодиду

На межі протилежно заряджених адсорбційного і дифузійного шарів міцели золю аргентум йодиду виникає подвійний електричний шар, потенціал якого називають *електрокінетичним*, або *дзета* (ζ)-*потенціалом*. Що більше його значення (іноді він досягає 40—70 мВ), то стійкіша колоїдна система. Сторонні електроліти знижують величину електрокінетичного потенціалу внаслідок переходу йонів з дифузійного в адсорбційний шар. При цьому агрегатна стійкість колоїдного розчину знижується і він починає коагулювати.

Коагуляція — це процес укрупнення колоїдних часточок завдяки їх злипанню під дією молекулярних сил притягання. Коагулюючій дії одно-, дво- і тривалентних йонів на колоїдний розчин відповідає наближено таке співвідношення: 1 : 20 : 1000. Проте це правило є приблизним, оскільки навіть за наявності однакового аніона коагулювальна дія катіонів лужних металів зменшується у послідовності: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

Коагуляція відбувається під час змішування двох колоїдних розчинів, гранули яких мають протилежні за знаками заряди, наприклад під час змішування колоїдних розчинів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (позитивно зарядженого) і As_2S_3 (негативно зарядженого), а також під час нагрівання колоїдного розчину.

Ліофільні золі у процесі коагуляції можуть адсорбувати також молекули розчинника. Наприклад, гідрозолі желатину зі зміною температури перетворюються на драглисту масу. Такий затверділий колоїдний розчин називають *гелем*. Він утримує величезну кількість молекул дисперсійного середовища. З часом гель виділяє частину поглиненої речовини, і поступово його структура ущільнюється. Утворюються дві фази — рідка і тверда. Це явище називають *синерезисом*. Оскільки об'єм гелю у процесі висушування майже не змінюється, то при цьому утворюється дуже пориста речовина, що має високу адсорбційну здатність. Наприклад, висушений гель силікатної кислоти (силікагель) завдяки великій поруватості широко використовують як водоосушник та адсорбент.

Запитання для самоконтролю

1. Які речовини належать до електролітів? Фізичні властивості розчинів електролітів.
2. Сформулюйте основні висновки теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса.
3. Розкрийте поняття «сильні» та «слабкі» електроліти.
4. Який існує зв'язок між константою і ступенем електролітичної дисоціації?
5. Чому дорівнює йонний добуток води? Вкажіть значення водневого показника (рН) для нейтральних, кислих і лужних розчинників.
6. Схарактеризуйте явище гідролізу солей та його причини. Назвіть основні типи гідролізу.

РОЗДІЛ 9 ХІМІЯ І БУДОВА ТВЕРДОГО ТІЛА

§ 89. АГРЕГАТНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

Залежно від зовнішніх умов речовини можуть перебувати в одному з чотирьох агрегатних станів: у стані плазми, газуватому, рідкому або твердому. Агрегатні стани відрізняються один від одного характером взаємодії частинки і ступенем їх впорядкованості в системі.

Плазма утворюється за надвисоких температур (10^5 — 10^7 К), коли речовина завдяки значній енергії зіткнення атомів і молекул перетворюється на суміш позитивних йонів, електронів і деяких елементарних частинок. Невпорядкованість руху частинок у плазмі максимальна. Характерною ознакою плазми, як і інших станів речовини, є її електронейтральність. Проте внаслідок неупорядкованості руху частинок у плазмі можуть утворюватися окремі заряджені мікрозони. Саме тому плазма є джерелом електромагнітного випромінювання. В стані плазми речовина існує на Сонці, зірках і деяких космічних об'єктах. Плазму можна також добути в лабораторних умовах, наприклад під час дослідження термоядерних процесів.

Газуватий стан речовини характеризується наявністю в просторі молекул, що хаотично рухаються. Відстань між окремими молекулами порівняно з їхніми розмірами дуже велика, тому взаємодія між молекулами в газі відсутня або слабо виражена. Можна вважати, що газуватий стан речовини — це форма існування вільних молекул. Газ, як і плазма, не має форми і займає весь об'єм замкненої системи. Густина газів мала, а здатність до стиснення дуже велика. За нормальних умов газуватий стан реалізується як для простих, так і для складних речовин. У газуватому стані перебувають прості речовини, молекули яких складаються з одного (He, Ar, Ne) або двох (H_2 , N_2 , O_2 , F_2) неважких атомів.

У разі зниження температури кінетична енергія молекул зменшується, виникають сили міжмолекулярної взаємодії і за певних умов речовина з газуватого стану переходить у рідкий. За подальшого охолодження рідина може переходити у твердий стан, в якому відстань між частинками речовини зменшується ще більше і досягає мінімально можливих значень. Рідкий і твердий стани речовини об'єднують єдиним поняттям — *конденсований стан*, що характеризується наявністю значних сил взаємодії між частинками.

Речовина в рідкому стані може складатися з молекул або йонів. Певної впорядкованості їх розміщення в просторі немає. Проте говорити про повну відсутність структури в рідкому стані речовини не можна. Біля кожної частинки її найближчі сусіди розміщуються на однакових відстанях і май-

же в тих самих напрямках. Тобто рідина має так званий ближній порядок. Незважаючи на те, що частинки речовини в рідкому стані взаємозв'язані між собою, вони можуть відносно вільно переміщуватись в об'ємі речовини. Тому рідина не має певної форми. Здатність до стиснення рідини мала. Це пов'язано з тим, що відстань між частинками невелика і майже не відрізняється від аналогічних відстаней у твердому стані речовини. При охолодженні рідина може переходити в твердий стан з упорядкуванням або без упорядкування внутрішньої структури. В першому випадку речовина буде кристалічною, а в другому — аморфною. Структура аморфного стану речовини близька до структури рідини.

§ 90. ТВЕРДІ РЕЧОВИНИ. КРИСТАЛІЧНИЙ І АМОРФНИЙ СТАНИ

Більшість відомих речовин як природного, так і штучного походження, за звичайних умов перебувають у твердому стані. З відомих нині близько 6 млн хімічних сполук 95 % — тверді речовини. Саме тому людина у своїй практичній діяльності переважно має справу з твердими речовинами. Проте тверді речовини відігравали і відіграють особливу роль в історії людства та розвитку цивілізації не лише тому, що їх набагато більше, ніж речовин у газуватому і рідкому станах. Ще з доісторичних часів тверді речовини були основою матеріалів, які людина використовувала для виготовлення знарядь праці, предметів побуту, будівництва житла тощо і які зумовили розвиток цілих історичних епох людства. Так, кам'яний, бронзовий і залізний віки — це етапи становлення цивілізації, що дістали назву від того матеріалу, який лежав в основі життєдіяльності людини.

Нині тверді речовини набули ще більшого значення, оскільки лежать в основі не лише конструкційних, а й функціональних матеріалів. *Конструкційні матеріали* — це тверді речовини або їх композиції (сталь, алюміній, полімери, кераміка, бетон тощо), які використовують для виготовлення знарядь праці, предметів побуту, тих або інших конструкцій. *Функціональні матеріали* — тверді речовини, використання яких зумовлено наявністю в речовині певних корисних фізичних або хімічних властивостей. Наприклад, напівпровідники — це речовини, електропровідність яких посідає проміжне положення між металами та ізоляторами, люмінофори — речовини, які при дії на них тих чи інших зовнішніх факторів випромінюють світло.

Твердий стан речовини. В твердих речовинах відстані між частинками найменші і за розміром мають такий самий порядок, що й самі частинки. Енергія взаємодії між частинками велика, внаслідок чого сили, що діють між ними, не дають змоги частинкам вільно рухатися. В твердому тілі частинки можуть лише коливатися біля певних рівноважних положень, наприклад, біля вузлів кристалічної ґратки. Нездатність частинок до переміщення зумовлює одну з найхарактерніших особливостей твердих речовин — наявність власної форми та об'єму. Тобто, тверді речовини можуть

«запам'ятовувати» форму і зберігати її впродовж будь-якого часу. Здатність до стиснення у твердих речовин незначна, густина їх висока і мало змінюється зі зміною температури. Всі процеси в речовині, що перебуває у твердому стані, зокрема хімічні, відбуваються дуже повільно. Закони стехіометрії для твердих речовин мають інший і зазвичай більш широкий зміст, ніж для газуватих і рідких речовин. Це виявляється в тому, що хімічний склад твердих речовин за винятком тих, що мають молекулярну структуру, може змінюватися в певних межах.

Аморфний і кристалічний стани твердої речовини. Залежно від характеру розміщення частинок у просторі тверде тіло може мати кристалічний чи аморфний стан. *Кристалічна речовина має впорядковану періодичну структуру.* Впорядкованість структури полягає в тому, що частинки речовини (атоми, йони, молекули) закономірно розміщуються у просторі на певних відстанях і напрямках одна від одної (ближній порядок). Крім того, ця впорядкованість зберігається (періодично повторюється) в усьому об'ємі твердої речовини (дальній порядок). Тобто кристалічний стан речовини характеризується наявністю як ближнього, так і дальнього порядку розміщення частинок.

У кристалічних речовинах атоми, йони або молекули можуть знаходитися лише у певних точках простору, які називають *вузлами кристалічної ґратки*.

Аморфна речовина не має періодичної структури, але говорити про повну невпорядкованість розміщення частинок в аморфних речовинах не можна. Впорядкованість структури аморфних речовин виявляється в закономірному розміщенні навколо кожної частинки її ближніх сусідів. Тобто аморфні речовини мають лише ближній порядок і цим нагадують рідини. Тому аморфні речовини можна розглядати як переохолоджену рідину з дуже високою в'язкістю.

Характерною відмінністю кристалічних речовин від аморфних є анізотропія їхніх властивостей. Зокрема, більшість фізичних властивостей кристалів, таких як електро- і теплопровідність, міцність, оптичні властивості, в різних напрямках неоднакові. Анізотропія властивостей зумовлена внутрішньою будовою кристалів. У різних напрямках відстань між часточками в кристалі різна, тому й величина тієї або іншої властивості для цих напрямків буде різною (рис. 56). *Аморфні тіла ізотропні, тобто їхні властивості в будь-якому напрямі однакові.*

Перехід кристалічної речовини з твердого стану в рідкий супроводжується стрибкоподібною зміною її властивостей, тоді як аморфна речовина змінює свої властивості під час нагрівання плавно. Так, кристалічні речовини мають певну температуру топлен-

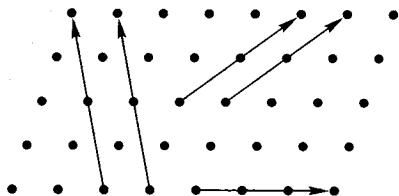


Рис. 56. Анізотропія розміщення атомів у кристалічній ґратці

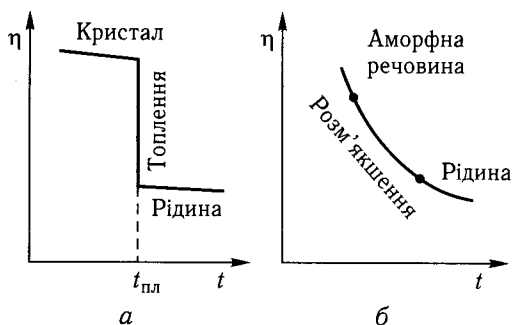


Рис. 57. Зміна в'язкості кристалічних (а) і аморфних (б) речовин під час нагрівання

ним інтервалом розм'якшення (рис. 57). Під дію зовнішніх сил (іноді навіть невеликих) аморфні речовини змінюють свою форму. Аморфний стан речовин менш стабільний, ніж кристалічний, тому аморфні речовини можуть спонтанно переходити в кристалічні. Для деяких речовин аморфний стан є найбільш характерним майже за всіх умов. Наприклад, переважно в аморфному стані існують такі речовини, як скло (силікатне, боратне), смоли (синтетичні й природні), воски, більшість гідроксидів перехідних металів тощо. За певних умов в аморфному стані можуть перебувати майже всі речовини, за винятком металів та деяких йонних сполук.

Переважає більшість твердих речовин за звичайних умов існує в кристалічному стані.

§ 91. БУДОВА КРИСТАЛІВ. КРИСТАЛІЧНІ ҐРАТКИ

Кристалічні речовини можуть існувати у вигляді моно- або полікристалів. Монокристали характеризуються регулярністю розміщення атомів, йонів, молекул у всьому об'ємі зразка. В полікристалах регулярні ділянки структури існують у певних межах, після яких орієнтація регулярності різко змінюється. Полікристалічні зразки — агрегати значної кількості дрібних, по-різному орієнтованих кристалів неправильної форми. Поодинокі кристали правильної форми (монокристали) іноді трапляються в природі (алмаз, кварц, пірит тощо) або їх вирощують штучно в лабораторних умовах.

Ідеальний кристал обмежений певними плоскими гранями, які збігаються у прямокутних ребрах, що перетинаються у вершинах. Під час кристалізації речовина утворює кристал правильної форми. Для опису форми кристалів використовують систему трьох кристалографічних осей, які відрізняються від звичайних координатних осей тим, що вони є відрізками певної довжини a , b і c , кути між якими α , β і γ можуть бути як прямими, так і непрямыми (рис. 58). Форму кристала описує геометрична кристалографія, одним з основних законів якої є **закон сталості граничних кутів**. Згідно з цим законом, для всіх кристалів певної речовини кути між відповідними гранями завжди залишаються однаковими. Наприклад,

у кристалах галеніту NaCl кути між гранями дорівнюють 90° . Проте закон сталості граничних кутів не означає, що кристал певної речовини завжди має одну й ту саму форму. Так, кристали галеніту можуть мати різну форму, хоча кути між відповідними гранями у них однакові (рис. 59).

Певна зовнішня форма кристалів є наслідком їх внутрішньої періодичності структури. Для опису внутрішньої структури кристалів використовують поняття «кристалічна ґратка».

Кристалічна ґратка — це просторові сітки вузлів, що регулярно повторюються і паралельно розміщуються в просторі, і в яких можуть розміщуватися атоми, йони або молекули речовини.

В основі кристалічних ґраток лежить елементарна комірка, яка є паралелепіпедом з характерним для певного типу кристалічної ґратки розміщенням атомів (див. рис. 58). Грані цього паралелепіпеда a , b , c і кути між ними α , β , γ збігаються з кристалографічними осями певного типу кристалів.

Якщо взяти велику кількість елементарних комірок і заповнити ними впритул одна до одної певний об'єм, зберігаючи паралельність граней і ребер, то отримаємо кристал ідеальної будови.

Залежно від геометричної форми кристалів або форми елементарної комірки, кутів між її гранями α , β , γ та від співвідношення довжин ребер a , b , c розрізняють сім систем (сингоній) кристалів: кубічну, тетрагональну, ромбічну, моноклінну, триклінну, гексагональну, ромбоєдричну. Системи кристалів та їх геометричні характеристики зображено на рис. 60.

У кубічній системі всі кути елементарної комірки прямі і всі її ребра мають однакову довжину. Основними формами кубічної системи є куб і октаедр (рис. 60). Для кристалів цієї системи відомо три типи кристалічних ґраток: проста, об'ємноцентрована і гранецентрована. В кубічній системі кристалізується значна кількість металів (літій, залізо, мідь), деякі неметали (алмаз, силіцій) та багато неорганічних сполук (NaCl, KCl, ZnS тощо).

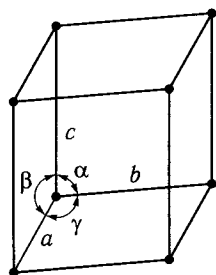


Рис. 58. Елементарна комірка кристалічної ґратки

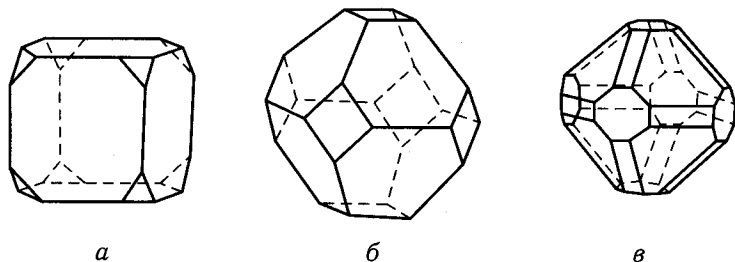
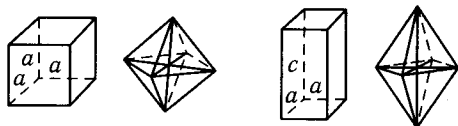
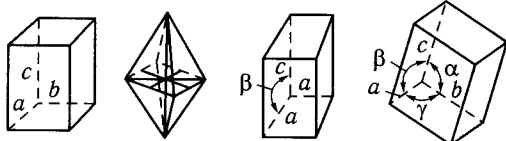


Рис. 59. Форми кристалів галеніту NaCl



Кубічна
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

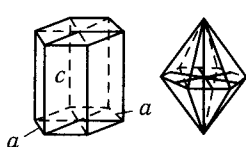
Тетрагональна
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Ромбічна
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Моноклінна
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$

Триклінна
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Гексагональна
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$

Ромбоєдрична
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Рис. 60. Основні системи (сингонії) кристалів

У *тетрагональній системі* всі кути між ребрами елементарної комірки дорівнюють 90° . Довжини двох ребер елементарної комірки однакові за величиною й утворюють квадрат. Довжина третього не дорівнює довжині двох перших. Основні форми кристалів — квадратна призма і біпіраміда з квадратною основою (див. рис. 60). У цій системі кристалізуються Sn, SnO_2 тощо.

У *гексагональній системі* довжини двох ребер кристала однакові, а кути між ними дорівнюють 120° . Третє ребро знаходиться під кутом 90° й його довжина не дорівнює довжинам двох перших. Основні форми кристалів: гексагональна призма і біпіраміда (див. рис. 60). У гексагональній системі кристалізуються деякі метали (Zn, Hg) і сполуки (SiO_2 , HgS, NaNO_3 тощо).

Геометричні характеристики

кристалів інших сингоній зображено на рис. 60.

Для деяких кристалів характерні не лише прості форми, але й їх комбінації. Так, один із кристалів галеніту є комбінацією куба й октаедра (див. рис. 59, а), другий — октаедра і куба (див. рис. 59, б), третій — октаедра, куба і ромбододекаедра (див. рис. 59, в).

Типи кристалічних ґраток. Залежно від природи частинок, що містяться у вузлах кристалічної ґратки, а також від характеру сил між ними, розрізняють такі основні типи кристалічних ґраток — йонні, атомні, молекулярні, металічні.

У вузлах *йонних кристалічних ґраток* розміщені йони, що мають протилежний знак, і зв'язані силами електростатичного притягання. Зазначимо, що чисто йонний зв'язок в кристалах не реалізується. В йонних сполуках завжди є ковалентний зв'язок, а частка йонного зв'язку не перевищує 80—90 %. Наприклад, у кристалі NaCl частка йонного зв'язку не перевищує 82 %, а в максимально йонній сполуці CsF частка йонного зв'язку стано-

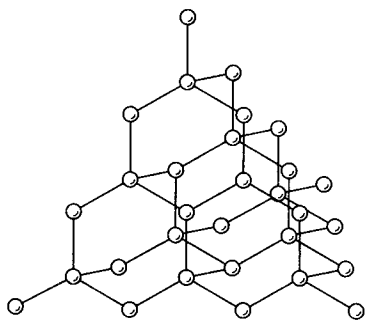


Рис. 61. Кристалічна ґратка алмазу

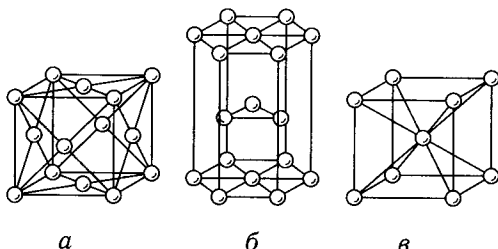


Рис. 62. Кристалічні ґратки металів

виль 93 %. В йонних кристалічних ґратках можуть міститися прості (кристал NaCl) і складні (кристал NH_4NO_3) йони. Як уже зазначалося, внаслідок ненасиченості та ненапрявленості йонного зв'язку йонні кристали характеризуються великими координаційними числами. До сполук з йонними кристалічними ґратками належать більшість солей і невелика кількість оксидів. Йонні ґратки міцніші за молекулярні, проте слабкіші за атомні. Йонні сполуки характеризуються досить високими температурами топлення і кипіння; розчини і розтопи (розплави) їх мають високу електропровідність.

У вузлах *атомних кристалічних ґраток* містяться атоми, зв'язані між собою ковалентним зв'язком. До речовин з атомними ґратками належать алмаз (рис. 61), силіцій, бор та деякі неорганічні сполуки. Будова ковалентних кристалів визначається типом гібридизації орбіталей атомів, які входять до їх складу. Речовини з атомними ґратками характеризуються високими температурами топлення і великою твердістю, тому вони майже нерозчинні в жодному з розчинників.

У вузлах *молекулярних кристалічних ґраток* розміщені молекули, зв'язані між собою міжмолекулярними силами. До речовин з молекулярними ґратками належать неметали (крім карбону і силіцію), всі органічні сполуки з нейонним зв'язком та багато неорганічних сполук. У сполуках, що містять атомні групи F—H, O—H, N—H, структура кристалів переважно визначається водневим зв'язком. Сполуки з молекулярними ґратками мають невелику твердість, легкоплавкі та леткі.

У вузлах *металічних кристалічних ґраток* містяться атоми металів, між якими вільно рухаються електрони. Для них найхарактерніші такі три типи кристалічних ґраток (рис. 62): кубічна гранецентрована *a* (к. ч. 12), гексагональна *b* (к. ч. 12) та кубічна об'ємноцентрована *v* (к. ч. 8).

Є речовини, в кристалах яких значну роль відіграють два види взаємодії між складовими частинками. Так, у графіті атоми карбону зв'язані між собою в одних напрямках ковалентним зв'язком, а в інших — металічним. Тому ґратку графіту можна розглядати і як атомну, і як металічну.

В деяких неорганічних сполуках, наприклад, BeO , ZnS , CuCl , зв'язок між частинками, що містяться у вузлах кристалічної ґратки, частково йонний, а частково ковалентний. Тому такі кристалічні ґратки можна розглядати як проміжні між йонними й атомними.

§ 92. БУДОВА РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛА. ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНИХ ҐРАТОК

Упорядкованість структури кристалічної ґратки і правильність її зовнішньої форми властиві лише так званим ідеальним кристалом. В ідеальному кристалі положення атомів, йонів, молекул у ґратці відповідає мінімальному значенню енергії системи, що узгоджується з наявністю ближнього і дальнього порядку.

Жодний реальний кристал не має такої досконалої структури, оскільки для нього характерні деякі відхилення від ідеальної просторової кристалічної ґратки. Недосконалість кристалічних ґраток називають *дефектом структури*. За своєю природою дефекти кристалічних ґраток поділяють на електронні та атомні. До *електронних дефектів* належать надлишкові електрони в кристалі та незаповнені валентні зв'язки, або вакантні орбіталі (дірки). *Атомні дефекти* поділяють: на точкові, лінійні (дислокації), поверхневі (межі фаз і кристалів) та об'ємні (пустоти, включення).

Дефекти кристалічних ґраток за своїм станом бувають рівноважними або нерівноважними. Рівноважні дефекти перебувають у стані термодинамічної рівноваги із структурою кристала. До них належать електрони, дірки й точкові дефекти. Дислокації, поверхневі та об'ємні дефекти належать до нерівноважних дефектів. Дефекти кристалічних ґраток істотно впливають на хімічні й фізичні властивості твердих речовин. Зокрема, дефекти кристалічних ґраток зумовлюють існування сполук змінного складу, пояснюють перебіг хімічних реакцій за участю твердих речовин, а також впливають на електричні, магнітні, оптичні та інші фізичні властивості кристалів.

Електрони і дірки. Віднесення електронів до дефектів твердої речовини з першого погляду може бути незрозумілим. Дійсно, відповідно до теорії хімічного зв'язку пара електронів, яка забезпечує ковалентний зв'язок між двома атомами, не може переміщуватися в кристалі за температури 0 K . Проте за температур, вищих ніж 0 K , деякі електрони можуть збуджуватися і завдяки надлишковій енергії переміщуватися в кристалі. Такі електрони називають *електронами провідності*, оскільки вони беруть участь у перенесенні електричних зарядів. Вакантне місце, що виникає в системі з ковалентним зв'язком після відривання електрона, називають *позитивною діркою*. Зрозуміло, що для кристала, який знаходиться у стані рівноваги з дефектами, кількості електронів провідності та позитивних дірок однакові. Електрони і дірки зумовлюють електронну провідність твердих речовин, навіть тих, що належать до непровідників (ізоляторів).

За певних умов, у разі наявності в кристалі хімічних домішок, що входять у його структуру, утворюючи тверді розчини, кількості електронів і

дірок можуть не дорівнювати одна одній. Саме такий стан спостерігається у матеріалів, які називають *напівпровідниками*.

Точкові атомні дефекти в реальних кристалах можуть бути у вигляді вакантних вузлів кристалічної ґратки (вакансій), у вигляді зміщення атома (йона) з вузла кристалічної ґратки у простір між вузлами (дефект вкорінення) або у вигляді входження чужорідних атомів (йонів) у кристалічну ґратку (тверді розчини).

Детальніше розглянемо точкові дефекти на прикладі йонних кристалів. Основна умова існування точкових дефектів у йонних кристалах полягає в непорушенні його загального електричного балансу. Зокрема, катіонні та аніонні вакансії кристалічної ґратки мають утворюватися так, щоб їх кількості були однаковими. Таку комбінацію однакових кількостей катіонних та аніонних вакансій називають *дефектами за Шотткі*. Проте слід зауважити, що електронейтральність кристала зберігається і за умови, коли на кожну катіонну (аніонну) вакансію припадає така сама кількість йонів з тим самим знаком у просторі між вузлами. З'єднання вакансії та йона в просторі між вузлами називають *дефектом за Френкелем*.

Дефекти за Шотткі. Утворення дефектів за Шотткі полягає у зміщенні еквівалентної кількості катіонів та аніонів із вузлів кристалічної ґратки на поверхню кристала і в появі відповідної кількості катіонних та аніонних вакансій у кристалічній ґратці (рис. 63). Дефекти за Шотткі здатні переміщуватися у кристалі з одного місця на інше. При цьому йони, що займають сусідні з вакансією вузли, переходять на її місце, утворюючи нову вакансію.

Дефекти за Шотткі утворюються майже в усіх кристалах завдяки термічному збудженню йонів за температури $T > 0$ К. Зокрема, дефекти за Шотткі характерні для кристалів на зразок галогенідів лужних металів (NaCl, KBr, CsI). Утворення дефектів за Шотткі для йонних кристалів більш характерне, ніж утворення дефектів за Френкелем.

Дефекти за Френкелем. Оскільки розміри катіонів завжди менші, ніж розміри аніонів, дефекти за Френкелем у йонних кристалах виникають лише завдяки зміщенню катіона із вузла кристалічної ґратки в простір між вузлами. При цьому утворюються йон укорінення та катіонна вакансія (див. рис. 63). Дефекти за Френкелем зазвичай виникають у кристалах, до складу яких входять невеликі за розмірами катіони, здатні легко поляризуватися. Зокрема, дефекти за Френкелем характерні для галогенідів Аргентуму (AgBr, AgI).

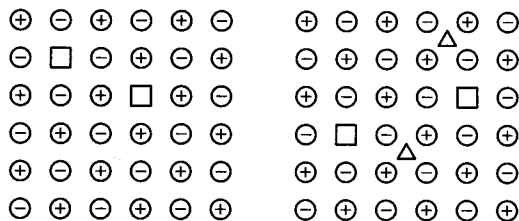


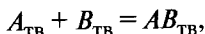
Рис. 63. Точкові дефекти в йонних кристалах на зразок АВ:

а — дефекти за Шотткі; б — дефекти за Френкелем

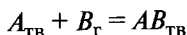
⊕ ⊖ — катіон А та аніон В у вузлі;
 Δ — катіон між вузлами; □ — вакансія

Відносний вміст вакансій у кристалічній ґратці невеликий і становить для більшості кристалів близько 10^{-12} % загальної кількості йонів (атомів) у вузлах кристалічної ґратки. З підвищенням температури відносний вміст вакансій швидко збільшується і, наприклад, за температури 600 К досягає близько 10^{-5} %. Незважаючи на невеликий відносний вміст дефектів за Шоттки або дефектів за Френкелем, вони істотно впливають на стехіометрію твердих речовин, зумовлюючи існування сполук змінного складу, та створюють можливість дифузії компонентів під час перебігу хімічних реакцій тощо. Крім того, точкові дефекти дуже впливають на такі фізичні властивості кристалів, як електропровідність, механічна міцність, оптичні властивості тощо. Регулювання кількості дефектів кристалічної ґратки дає змогу змінювати певні хімічні й фізичні властивості речовин у необхідному напрямі, що, у свою чергу, дає змогу створювати нові типи матеріалів із наперед заданими властивостями.

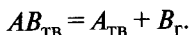
Твердофазні реакції. До твердофазних реакцій належать будь-які реакції, в яких хоча б один з компонентів є твердою речовиною. Зокрема, до твердофазних належать реакції взаємодії тверда речовина — тверда речовина



тверда речовина — газ (рідина)



або процеси розкладання, де один із продуктів реакції перебуває у твердо-му стані



Реакція між двома твердими речовинами *A* і *B* можлива лише за наявності контактування між часточками реагуючих речовин (рис. 64). Процес взаємодії двох твердих речовин має певні особливості. Реакція розпочинається на спільній поверхні контактування реагуючих речовин (рис. 65, *a*). Після утворення шару продукту *AB* подальший перебіг реакції можливий лише завдяки масоперенесенню речовини *A* або *B* крізь шар продукту *AB* у реакційну зону (див. рис. 65, *б*). Отже, кожна твердофазна реакція включає два процеси: хімічну взаємодію реагуючих речовин у ре-

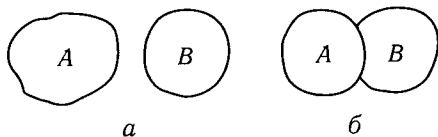


Рис. 64. Схема взаємодії двох твердих речовин:
a — взаємодія неможлива; *б* — взаємодія можлива

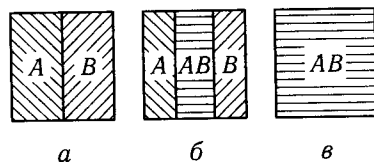


Рис. 65. Твердофазна реакція взаємодії на зразок $A_{ТВ} + B_{ТВ} = AB_{ТВ}$:
a — початок реакції; *б* — розвиток реакції; *в* — кінець реакції

акційній зоні та процес масоперенесення речовини у реакційну зону. Масоперенесення у твердофазних реакціях здійснюється за рахунок процесів дифузії.

§ 93. ДИFUЗИЯ У ТВЕРДИХ РЕЧОВИНАХ

Дифузією називають спонтанний процес взаємного переміщення двох або більшої кількості твердих речовин, зумовлений рухом йонів, атомів або молекул у напрямі вирівнювання їх концентрацій. Процеси дифузії значною мірою зумовлені дефектами кристалічної структури твердої речовини. Зокрема, дифузія можлива за наявності таких дефектів, як вакансії, дефекти за Френкелем, дислокації, поверхневі та об'ємні дефекти.

Розрізняють два типи дифузії у твердих речовинах — *об'ємну дифузію* в середині кристалічної ґратки і *зовнішню дифузію* за межами кристалічної ґратки. За об'ємної дифузії атоми (йони) переміщуються по точкових дефектах кристалічної ґратки. Зовнішня дифузія полягає у переміщенні атомів (йонів) за межами кристала по поверхневих (межі поділу часточок або фаз) та об'ємних дефектах (пустоти, тріщини).

Об'ємна дифузія у середині кристалічної ґратки може відбуватися за такими механізмами: дифузія за вакансіями, дифузія між вузлами, естафетна і кругова дифузії (рис. 66).

Дифузія за вакансіями полягає у зміщенні атома (йона) у вузлі кристалічної ґратки на наявну вакансію (дефект за Шотткі) з подальшим переміщенням сусіднього атома (йона) у вакансію, що утворилася, і т. д. (див. рис. 66, а). Дифузія за вакансіями найпоширеніша порівняно з іншими механізмами об'ємної дифузії в кристалах. Дифузія такого типу характерна як для атомів самої речовини, так і для атомів речовини-домішки.

Під час *дифузії між вузлами* один з атомів (йонів) зміщується у простір між вузлами, а потім дифундує у просторі між вузлами кристалічної ґратки (див. рис. 66, б). Такий механізм дифузії характерний для речовин, в яких розміри атомів (йонів), що дифундують, невеликі, а відстані між вузлами значні.

Естафетна дифузія супроводжується утворенням дефекту за Френкелем з наступним зміщенням сусіднього атома (йона) в утворену вакансію. Потім, наступні атоми з вузлів кристалічної ґратки дифундують у вакансії, які виникають за послідовного переміщення атомів (йонів) (див.

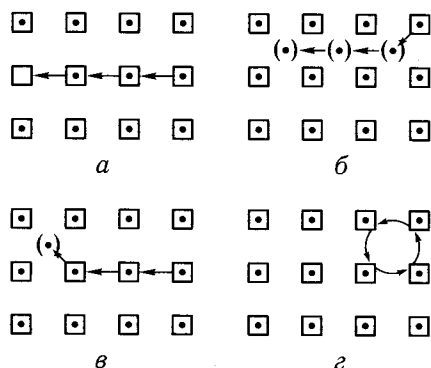


Рис. 66. Механізми об'ємної дифузії в кристалі:

а — дифузія за вакансіями; б — дифузія між вузлами; в — естафетна дифузія; г — кругова дифузія

рис. 66, е). За цим механізмом дуже часто дифундують домішки у кристалах.

Із підвищенням температури роль об'ємної дифузії за точковими дефектами зростає. Після зниження температури, навпаки, зростає відносний внесок поверхневої та об'ємної дифузій.

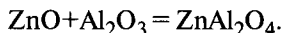
§ 94. МЕХАНІЗМ І КІНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ

Кожний хімічний процес взаємодії, зокрема і твердофазний, є наслідком зіткнення у певній точці простору атомів, йонів або молекул реагуючих речовин, що мають необхідний для початку реакції запас енергії. В газах, рідинах і розчинах перебіг реакції взаємодії однаково ймовірний у будь-якій точці системи, і тому спостерігається по всьому об'єму речовини. Системи, в яких відбуваються твердофазні реакції, належать до гетерогенних систем, що складаються з кількох фаз. Речовини у цьому разі взаємодіють лише у точках контактування поверхонь реагуючих фаз. Тобто особливістю твердофазних реакцій є локалізація хімічного процесу в межах реакційної зони. Реакційна зона здебільшого локалізована на межі поділу реагуючої речовини і продукту реакції. Ця зона енергетично неоднорідна і містить активні центри, на яких розпочинається взаємодія реагуючих речовин. Так, взаємодія на активних центрах зумовлює виникнення у межах реакційної зони зародків нової фази. Подальший розвиток твердофазної реакції пов'язаний з особливостями росту існуючих і виникненням нових зародків у процесі самої реакції.

Одна з основних особливостей твердофазних реакцій полягає в тому, що їх перебіг цілком зумовлений характером масоперенесення реагуючих речовин у реакційну зону. Перебіг більшості твердофазних реакцій залежить від процесу дифузії реагуючих речовин у реакційну зону. До таких реакцій насамперед належать реакції взаємодії двох твердих речовин. Ці реакції крім стадії дифузії мають і стадію хімічної взаємодії в реакційній зоні.

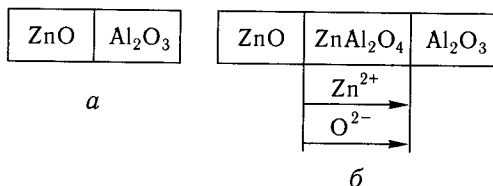
У деяких твердофазних реакціях, наприклад у реакціях термічного розкладання твердих речовин, дифузія реагуючих речовин у реакційну зону не обов'язкова. У цьому разі лімітуючою стадією є швидкість хімічної реакції. Тому в реакціях реакційна зона переміщується від поверхні кристала до його середини, а швидкість переміщення реакційної зони зумовлює загальну швидкість твердофазної реакції розкладання.

Розглянемо механізм перебігу твердофазних реакцій, де лімітуючою стадією є дифузія крізь шар продукту на прикладі утворення цинк алюмінату $ZnAl_2O_4$ під час взаємодії оксидів за температури $1250^\circ C$:

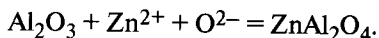


Реакція утворення $ZnAl_2O_4$ розпочинається на поверхні контактування двох зразків вихідних оксидів (рис. 67, а). Після утворення $ZnAl_2O_4$ реакція триває завдяки дифузії йонів Zn^{2+} крізь шар продукту, що розді-

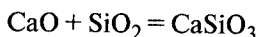
Рис. 67. Механізм утворення $ZnAl_2O_4$ зі структурою шпінелі:
 а — початок реакції; б — розвиток реакції (дифузія іонів Zn^{2+} та O^{2-})



ляє вихідні оксиди. Для збереження електронейтральності разом із йонами Zn^{2+} переміщується еквівалентна кількість йонів O^{2-} (рис. 65, б), причому $ZnAl_2O_4$ утворюється на межі поділу фаз $ZnAl_2O_4$ і Al_2O_3 за схемою



Отже, механізм утворення $ZnAl_2O_4$ під час взаємодії оксидів полягає у дифузії йонів Zn^{2+} і O^{2-} крізь шар продукту та взаємодії їх з Al_2O_3 на межі поділу фаз із утворенням кінцевого продукту. Проте для значної кількості твердофазних реакцій характерне утворення спочатку не кінцевих, а проміжних хімічних сполук. Наприклад, взаємодія CaO і SiO_2 за температури 1000—1200 °С за реакцією



відбувається у кілька стадій. Спочатку утворюється кальцій силікат складу Ca_2SiO_4 , потім $Ca_3Si_2O_7$. За подальшого нагрівання ці проміжні сполуки реагують із Al_2O_3 і утворюють кінцевий продукт — кальцій метасилікат $CaSiO_3$.

Кінетика твердофазних реакцій. Кінетика описує зміну кількості реагуючих речовин у часі. Для кількісної характеристики кінетики твердофазної реакції введено поняття *ступеня перетворення речовини* α :

$$\alpha = N_{\text{пр}} / N_{\text{вих}},$$

де $N_{\text{вих}}$, $N_{\text{пр}}$ — відповідно кількості реагуючої речовини, моль, до початку реакції та в продуктах реакції на момент часу τ .

Ступінь перетворення у процесі твердофазної реакції може змінюватися від нуля до одиниці. Залежність ступеня перетворення від часу для більшості твердофазних реакцій має S-подібну форму (рис. 68). Твердофазні реакції, як уже зазначалося, складаються з кількох взаємопов'язаних процесів, які мають різні швидкості. Швидкість твердофазної реакції загалом визначає найповіль-

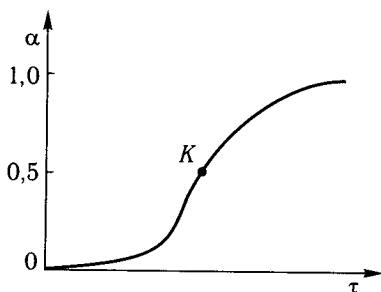


Рис. 68. Зміна ступеня перетворення речовин із часом для ізотермічних твердофазних реакцій

ніша стадія. Для більшості твердофазних реакцій найповільнішим процесом є дифузія реагуючих речовин у реакційну зону. Взагалі лімітуючою стадією твердофазної реакції може бути: дифузія реагуючих речовин крізь шар продукту, хімічна взаємодія в реакційній зоні або утворення і ріст зародків нової фази.

Кожний тип твердофазної реакції характеризується певною особливою закономірністю зміни ступеня перетворення речовини з часом, тобто має своє кінетичне рівняння.

Розглянемо кінетичні рівняння найважливіших типів твердофазних реакцій, що відбуваються за сталої температури.

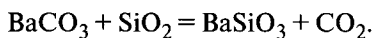
Реакції взаємодії двох твердих речовин, де лімітуючою стадією є дифузія одного з компонентів крізь шар продукту, описують кінетичним рівнянням, запропонованим В. Яндером:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = K\tau, \quad (51)$$

де α — ступінь перетворення речовини; τ — тривалість реакції; K — константа, що залежить від властивостей речовин та умов процесу.

Рівняння Яндера описує реакції, які відбуваються за механізмом однієї бічної дифузії однієї з реагуючих речовин крізь шар продукту до другої реагуючої речовини. Здатність другої речовини до дифузії набагато менша ніж першої.

Експериментально рівняння Яндера знайшло підтвердження на прикладі твердофазної реакції



Доведено, що рівняння (51) справедливе для ступеня перетворення 0,2—0,8.

Для реакцій термічного розкладання твердих речовин застосовують кінетичне рівняння Авраамі—Єрофєєва:

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau^n},$$

де n — індекс реакції, що залежить від природи реагуючих речовин і може набувати значень як більших, так і менших за одиницю (для реакцій, де лімітуючою стадією є дифузія, $n < 1$, якщо лімітуючою стадією є хімічна взаємодія в реакційній зоні, то $n > 1$).

Рівняння Авраамі—Єрофєєва ґрунтується на допущенні, що лімітуючою стадією процесу є швидкість утворення зародків на активних центрах у реакційній зоні.

Як уже зазначалося, для певного типу твердофазних реакцій лімітуючою стадією може бути процес хімічної взаємодії на межі поділу фаз. До таких реакцій, крім реакцій термічного розкладання твердих речовин, належать також твердофазні реакції взаємодії двох і більшої кількості речовин у хімічно гомогенізованих системах. Якщо в реакційній суміші

здійснювати перемішування вихідних речовин на йонно-молекулярному рівні, то процеси дифузії в таких системах автоматично виключаються.

Хімічна гомогенізація реагуючих речовин можлива в процесах їх сумісного осадження з розчинів, спільної кристалізації солей, одночасного гідролізу суміші розчинів їх алкоголятів або завдяки заморожуванню їх розчинів. Отримана такими способами реакційна суміш складається не з частинок окремих фаз, а є гомогенною сумішшю молекул, атомів або йонів реагуючих речовин. Швидкість твердофазної реакції взаємодії в таких системах лімітується лише швидкістю переміщення реакційної зони. Кінетичне рівняння для твердофазних реакцій взаємодії, де лімітуючою стадією є хімічна реакція у реакційній зоні, за умови, що вихідні часточки сферичні, має вигляд:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K\tau.$$

Це рівняння ґрунтується на допущенні, що всі зародки в реакційній зоні на поверхні сферичної часточки утворюються одночасно, а поверхня її вкрита суцільним шаром продукту реакції.

§ 95. ЗОННА ТЕОРІЯ. ТИПИ ТВЕРДИХ ТІЛ

Фізичні й хімічні властивості твердого тіла залежать від електронної структури та особливостей взаємодії всіх його електронів і ядер. Для розуміння електричних, оптичних або магнітних властивостей кристалів достатньо знати поведінку валентних електронів. Проте точна характеристика поведінки як валентних, так і всіх інших електронів у твердому тілі неможлива, оскільки в 1 см^3 речовини міститься 10^{23} — 10^{24} атомів і відповідна кількість електронів. Для опису електронної структури твердого тіла застосовують ті або інші спрощені моделі. Одна з них, яку називають *зонною теорією твердого тіла*, дає змогу досить повно пояснити основні фізичні та фізико-хімічні властивості кристалів.

Згідно із *зонною теорією* тверде тіло — це сукупність часточок (атомів, йонів, електронів), що взаємодіють. Для характеристики поведінки електронів у твердому тілі зонна теорія використовує метод молекулярних орбіталей, застосовуючи його до систем, що містять дуже велику кількість атомів (10^{23} — 10^{24}). Основне положення методу молекулярних орбіталей, яке використовує зонна теорія, полягає в тому, що під час утворення системи атомів, що взаємодіють, відбувається розщеплення атомних енергетичних рівнів.

Схему розщеплення енергетичних рівнів у твердому тілі на прикладі лужних металів зображено на рис. 69.

Енергія валентного рівня для ізольованого атома лужного металу ($N = 1$) дорівнює певній величині E_0 та однакова для всіх атомів. Під час зближення двох атомів ($N = 2$) завдяки взаємодії двох s^1 -орбіталей з однаковою енергією утворюються дві молекулярні орбіталі. Енергія однієї з них (зв'язувальної) менша, а іншої (антизв'язувальної) більша, ніж E_0 ізольовано-

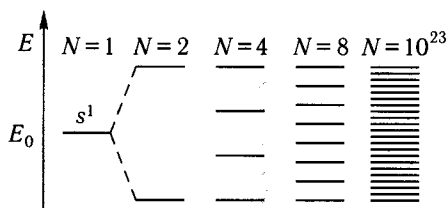


Рис. 69. Розщеплення валентного енергетичного рівня s^1 лужного металу і схема утворення енергетичних зон у разі збільшення кількості взаємодіючих атомів

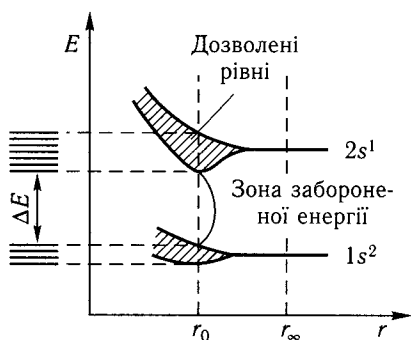


Рис. 70. Схема утворення енергетичних зон у кристалі літію залежно від міжатомної відстані

електрон — на рівні $2s$. Якщо атоми Літію розмістити у вузлах уявної кристалічної ґратки на дуже далеких відстанях один від одного (r_∞), то їх електронні орбіталі не взаємодітимуть між собою. Енергетичний стан такого кристала відповідає енергетичному стану ізольованого атома літію (r_∞). У разі зближення атомів літію залежно від міжатомної відстані r відбувається розширення та розщеплення обох енергетичних атомних рівнів на зони.

На відстані r_0 , що відповідає рівноважній відстані між атомами в кристалі літію, зближення атомів припиняється. Такому стану кристала відповідають дві енергетичні зони, що не перекривають одна одну. Схему енергетичних зон літію, що утворилися, зображено на рис. 70 ліворуч.

Тому в кристалах бувають певні ділянки енергій, які дозволені для електронів (енергетичні зони), та ділянки енергій, що заборонені для них (див. рис. 70).

В енергетичній зоні на кожній орбіталі, згідно з принципом Паулі, можуть розміщуватися по два електрони. Отже, в кожній зоні, що складається з N орбіталей, може розміщуватися максимально $2N$ електронів.

го атома. Взаємодія чотирьох, восьми і більшої кількості атомів зумовлює розщеплення атомних енергетичних рівнів на таку саму кількість молекулярних рівнів (див. рис. 69). У процесі утворення кристала лужного металу взаємодіє дуже велика кількість атомів (10^{23} — 10^{24}), що зумовлює появу спектра енергетичних рівнів, які, зближуючись, утворюють майже суцільну енергетичну зону.

Отже, **енергетична зона** — це сукупність значної кількості дуже близьких за енергією дискретних енергетичних рівнів.

Загальна ширина енергетичної зони, тобто різниця між найнижчим і найвищим рівнями у зоні, не залежить від кількості атомів, що взаємодіють між собою, а зумовлюється рівноважною відстанню між атомами r_0 у кристалі.

Схему утворення енергетичних зон у кристалі літію залежно від міжатомної відстані r зображено на рис. 70. В атомі Літію в нормальному стані ($1s^2 2s^1$) два електрони знаходяться на рівні $1s$, а один валентний

У кристалі літію $1s$ зона має N енергетичних рівнів і $2N$ електронів, тобто ця зона заповнена повністю. Енергетична зона $2s$ на N енергетичних рівнях містить N електронів, тобто ця зона заповнена лише наполовину. Це означає, що N електронів розміщуються у вигляді пар електронів з протилежними спінами на $N/2$ рівнях, а решта рівнів зони залишаються вільними. Саме тому в $2s$ -зоні електрони можуть змінювати свій стан унаслідок теплового збудження та переходу на вільні енергетичні рівні. Ці електрони під дією зовнішнього поля беруть участь в електропровідності, на відміну від електронів повністю заповненої $1s$ -зони.

Енергетичну зону, що заповнена електронами частково і містить валентні електрони, називають **валентною зоною**. Наприклад, у літію валентна $2s$ -зона заповнена електронами наполовину. Вільну зону, яка розміщується за валентною зоною, називають **зоною провідності**.

У кристалах, як і в атомах, крім дозволених енергетичних зон, є також заборонені зони, тобто зони зі значеннями енергій, яких не можуть набувати електрони в кристалі.

Енергетичний проміжок між валентною зоною і зоною провідності ΔE_3 називають **шириною забороненої зони**. Залежно від електронної будови атомів і структури кристала ширина забороненої зони може дорівнювати нулю, якщо валентна зона та зона провідності стикаються між собою або навіть перекриваються ($\Delta E_3 = 0$). Зокрема, перекривання валентної зони та зони провідності характерне для багатьох металів. У цьому разі ($\Delta E_3 = 0$) електрони з валентної зони можуть вільно переходити у зону провідності. Наприклад, такий стан характерний для s -металів II групи. Так, у кристалі магнію повністю заповнена валентна $3s^2$ -зона перекривається з вільною зоною $3p^0$, утворюючи частково заповнену зону, яка стає одночасно і валентною зоною, і зоною провідності. Саме тому магній, як і інші метали II групи, має високу електропровідність.

Відповідно до ширини забороненої зони та характеру заповнення електронами валентної зони тверді тіла поділяють на діелектрики (ізолятори), напівпровідники і провідники (метали).

Провідники, напівпровідники, діелектрики. В провідниках валентна зона заповнена частково (рис. 71).

Валентна зона та зона провідності зазвичай перекриваються. Електрони валентної зони мають змогу вільно переходити з нижніх енергетичних рівнів, де вони знаходяться в спареному стані, на вільні рівні, зокре-

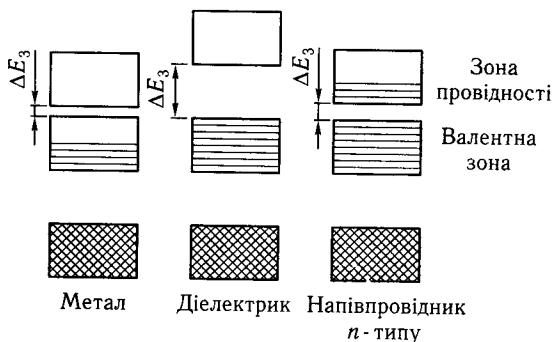


Рис. 71. Заповнення енергетичних зон у діелектриках, провідниках і напівпровідниках

ма на вільні рівні зони провідності. Така здатність валентних електронів вільно рухатися і зумовлює високу електропровідність металів. Найвищу електропровідність, з погляду зонної теорії, мають метали, в яких кількість електронів у валентній зоні дорівнює числу електронних рівнів у зоні провідності. За цією умовою, всі електрони можуть переходити в квазівільний стан і брати участь в електропровідності. До металів, що мають високу електропровідність, належать лужні метали (Li, Na, K), *d*-метали I групи (Cu, Au, Ag) та метали II групи (Mg, Ca, Sr та Zn, Cd, Hg), в яких спостерігається перекривання валентної зони та зони провідності.

Нааявність у металах квазівільних електронів пояснює й інші їх властивості, зокрема високу теплопровідність, пластичність тощо.

У діелектриках валентна зона заповнена повністю, а ширина забороненої зони значна, $\Delta E_3 > 4,8 \cdot 10^{-19}$ Дж (див. рис. 71). Електрони валентної зони, навіть за сильного нагрівання речовини, не здатні переходити у зону провідності. Тому діелектрики мають дуже низьку електропровідність, зокрема їх питомий опір $\rho > 10^{10}$ Ом·см.

До діелектриків належать тверді речовини з ковалентним або йонним типом зв'язку. Діелектриками з ковалентним зв'язком можуть бути як прості речовини з атомною кристалічною ґраткою, наприклад алмаз ($\Delta E_3 = 8,16 \cdot 10^{-19}$ Дж), так і складні речовини, наприклад кварц ($\Delta E_3 = 8,30 \cdot 10^{-19}$ Дж). До діелектриків належать також оксиди металів з найвищим ступенем окиснення (MgO, Al₂O₃, TiO₂ тощо) та більшість солей із йонним типом зв'язку (NaCl, CaF₂ тощо).

Напівпровідники займають проміжне положення між провідниками й діелектриками. Ширина забороненої зони у них знаходиться в межах (0,8...4,8) · 10⁻¹⁹ Дж. Валентна зона напівпровідників заповнена повністю, а зона провідності містить невелику кількість електронів (див. рис. 71). Електрони у зоні провідності генеруються внаслідок збудження в енергетичних рівнях валентної зони або з домішкових енергетичних рівнів. Електропровідність у таких напівпровідниках здійснюється завдяки переміщенню електронів, а самі напівпровідники належать до *n*-типу.

Напівпровідники *p*-типу мають у валентній зоні невелику кількість вакантних рівнів (позитивних дірок), а зона провідності вакантна. Електропровідність у таких напівпровідниках здійснюється внаслідок переміщення дірок у кристалі. Напряму руху дірок у зовнішньому полі протилежний напряму руху електронів. За абсолютного нуля зона провідності у напівпровідниках пуста, а всі рівні валентної зони заповнені. Тобто, якщо $T = 0$ К, напівпровідник поводить себе як діелектрик. Нагрівання напівпровідника зумовлює збудження частини електронів валентної зони. Оскільки ширина забороненої зони в напівпровідниках невелика, збуджені електрони попадають у зону провідності, а у валентній зоні утворюється відповідна кількість дірок. Напівпровідник, в якого концентрація електронів у зоні провідності дорівнює концентрації дірок у валентній зоні, називають власним напівпровідником. Електропровідність у напівпровідниках цього

типу здійснюється як завдяки перенесенню електронів у зоні провідності, так і завдяки перенесенню дірок у валентній зоні, тобто для напівпровідників власного типу характерна як електронна (n -типу), так і діркова (p -типу) електропровідність. За наявності у структурі напівпровідника домішкових атомів концентрація електронів або дірок залежно від природи атома-домішки збільшується. При цьому виникає напівпровідник відповідно n - або p -типу.

Електропровідність напівпровідників за звичайних умов невелика, їх питомий опір дорівнює 10^5 — 10^9 Ом · см. У разі підвищення температури електропровідність напівпровідників збільшується.

Хоча зонна теорія має описовий характер, вона дає змогу не лише пояснити існування різних типів твердих речовин (провідників, діелектриків, напівпровідників), а й зрозуміти такі основні фізичні властивості кристалів, як оптичні та магнітні. Проте значно важливіше значення зонної теорії полягає в тому, що вона відкриває можливість проводити регулювання багатьох фізичних властивостей твердих речовин та створювати на їх основі нові матеріали із спеціальними властивостями.

Запитання для самоконтролю

1. Назвіть основні ознаки твердого стану речовини.
2. Схарактеризуйте відмінність між аморфним і кристалічним станом речовини.
3. Які атомні дефекти бувають у реальних кристалах? Як вони впливають на фізичні властивості речовин?
4. Схарактеризуйте роль масоперенесення та процесів дифузії в механізмі твердофазних реакцій.
5. Як пояснити з погляду зонної теорії поділ твердих речовин на діелектрики, провідники, напівпровідники.

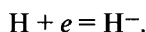
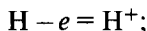
ЧАСТИНА ДРУГА

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

РОЗДІЛ 10 ГІДРОГЕН

§ 96. ПОЛОЖЕННЯ ГІДРОГЕНУ В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ. СПЕЦИФІЧНІСТЬ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ

Гідроген — перший елемент періодичної системи. Атом гідрогену має найпростішу будову і складається з одного протона та одного електрона. Електронна конфігурація його — $1s^1$. Тому він може як віддавати свій єдиний електрон, так і приєднувати один електрон, утворюючи при цьому катіон H^+ , або гідрид-йон H^- :



Відповідно до електронної конфігурації, Гідроген належить до s -елементів і, маючи один валентний електрон, має бути аналогом s -елементів I групи (лужних металів). Дійсно, гідроген, як і всі лужні метали, має відновні властивості та утворює з неметалами сполуки на зразок NH_3 , H_2O , $HC1$ тощо. Проте на відміну від лужних металів для гідрогену не відома жодна сполука з неметалом, яка мала б йонний тип зв'язку і містила катіон H^+ , тоді як відповідні сполуки лужних металів (KCl , CsF , Na_2O) мають типовий йонний зв'язок. Для відривання електрона від атома гідрогену потрібно майже втричі більше енергії ($I_1 = 13,6$ В) порівняно з атомами лужних металів ($I_1 = 3,9...5,4$ В). З одного боку, це призводить до того, що всі сполуки гідрогену з неметалами мають ковалентний зв'язок, або в сполуках з найактивнішими окисниками (флуором, киснем, хлором) — полярний зв'язок.

З іншого боку, атом аідрогену, приєднуючи один електрон, аналогічно галогенідам, утворює гідрид-йон H^- . Значну подібність гідроген і галогени виявляють у їхніх сполуках з лужними та лужноземельними металами. Так, гідриди NaH , KH , CsH , CaH_2 дуже подібні до хлоридів і бромідів цих

самих металів (NaCl, KBr, CsI, CaCl₂). Як гідриди, так і галогеніди цих металів належать до солеподібних речовин, яким властивий типовий йонний зв'язок.

Відомо також багато інших факторів, які дають змогу віднести Гідроген до головної підгрупи VII групи періодичної системи. Зокрема, гідроген, як і галогени (F₂, Cl₂), утворює двоатомну молекулу H₂. Подібні також агрегатні стани гідрогену і галогенів (F₂, Cl₂). Проте розміщення Гідрогену в підгрупі галогенів зумовлює серйозні протиріччя. Головне з них полягає в тому, що атом Гідрогену має лише один валентний електрон, тоді як галогени мають сім валентних електронів, що є головним фактором, який зумовлює належність того чи іншого елемента до VII групи. Розміщення Гідрогену в VII групі призвело б до того, що від нього слід було б чекати властивості найактивнішого окисника, навіть сильнішого за флуор.

Крім подібності до лужних металів і галогенів, яка впливає з електронної конфігурації 1s¹, Гідроген виявляє аналогічність і з іншими елементами другого періоду. Приєднуючи і відщеплюючи при утворенні хімічних сполук однакову кількість електронів, атом гідрогену за цим показником подібний до атома карбону, для якого, на відміну від інших елементів, характерним є приєднання і відщеплення однакової кількості електронів (чотири).

Подібність властивостей гідридів до боридів та нітридів свідчить також про аналогічність Гідрогену та елементів відповідно III і V груп періодичної системи.

Отже, Гідроген виявляє аналогічність майже з усіма типовими елементами — від лужних металів до галогенів, саме тому він посідає особливе місце у періодичній системі. Ця особливість полягає в тому, що Гідроген не можна однозначно віднести ні до I, ні до VII групи періодичної системи. Займаючи одну з двох клітин першого періоду (H, He), Гідроген потрібно вважати аналогом усіх елементів другого періоду від Li до F, оскільки він має хімічні й фізичні властивості цих елементів.

Унікальне положення Гідрогену в періодичній системі — не єдиний фактор, який відрізняє його від інших елементів. Йонізація атома Гідрогену зумовлює утворення вільного протона, тобто елементарної частинки, розмір якої в 10⁴ разів менший, ніж розмір будь-якого атома або йона. Тому йон H⁺ має високу поляризуючу дію та здатний легко проникати в електронні оболонки інших атомів і молекул. Це виявляється, зокрема, у здатності водневих сполук утворювати особливий тип хімічного зв'язку — водневий зв'язок. Враховуючи, що ядро атома гідрогену, на відміну від усіх інших атомів, це просто протон, можна вважати, що хімія Гідрогену — це хімія елементарної частинки — протона.

Отже, особливе положення Гідрогену в періодичній системі та специфічність його властивостей дають змогу розглядати його окремо від інших хімічних елементів.

§ 97. ФІЗИЧНІ Й ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕНУ

Гідроген належить до найпоширеніших елементів у природі. У земній корі, включаючи гідросферу, масова частка гідрогену становить 0,15 %. У космосі вміст його досягає 90 %. Маса Сонця майже наполовину складається з гідрогену. Переважає гідроген і в складі інших зірок. Основною складовою планет Юпітера і Сатурна є гідроген. Міститься він також у кометах, космічних туманностях та в міжзоряному газі.

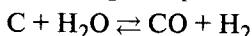
У природі гідроген трапляється у вигляді сполук та у вільному стані. Гідроген входить до складу води (масова частка 11,1 %), нафти, вугілля, глини, органічних речовин. У складі живих організмів за рахунок води та органічних речовин масова частка його може становити 10 % і більше.

У вільному стані водень трапляється лише у вулканічних і природних газах та входить до складу повітря (об'ємна частка $5 \cdot 10^{-5}$ %).

Гідроген відкрив у першій половині XVI ст. німецький лікар і природодослідник Парацельс. У 1766 р. англійський учений Г. Кавендіш, який назвав його «горючим повітрям», першим встановив його властивості та визначив його відмінність від інших газів. Пізніше, в 1780 р., А. Лавуаз'є встановив, що гідроген входить до складу води, і дав новому елементу сучасну назву Гідроген — «той, що породжує воду».

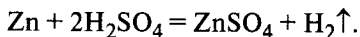
Природний гідроген складається з трьох ізотопів: двох стійких нуклідів — протію ${}^1_1\text{H}$ і дейтерію ${}^2_1\text{H}$ (D) — і радіоактивного нукліда тритію ${}^3_1\text{H}$ (T).

Добування й фізичні властивості водню. Водень добувають, виходячи з його найпоширеніших і доступних сполук. У промисловості добування водню здійснюють дією водяної пари на розжарений кокс ($t > 1000$ °C):

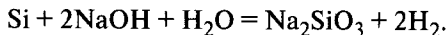


або нагріванням суміші метану (природного газу), водяної пари і кисню до 800—900 °C за наявності каталізатора. Значну кількість вільного від домішок водню добувають електролізом водних розчинів H_2SO_4 або KOH.

Найпоширенішим з лабораторних способів є виділення водню з розчинів сульфатної або хлоридної кислоти дією на них активних металів (Zn, Fe, Mn, Al):



Водень добувають також при дії водних розчинів лугів на алюміній або силіцій:



Цю реакцію застосовують для добування водню в польових умовах.

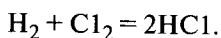
Молекула водню, що складається з двох атомів, має досить велику міцність і малу здатність до поляризації. Енергія дисоціації молекули водню дорівнює $E_{\text{дис}} = 435$ кДж/моль. Розкладання молекули H_2 на атоми помітне лише за температури понад 2000 °C. Молекула водню має неве-

лики розміри (0,074 нм) і значну рухливість. Саме тому водень має низькі температури кипіння ($t_{\text{кип}} = 252,6 \text{ }^\circ\text{C}$) і топлення ($t_{\text{топл}} = -259,1 \text{ }^\circ\text{C}$). Отже, водень, як і гелій, належить до найважче зріджуваних газів.

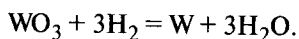
Водень — найлегший з усіх газів (за нормальних умов маса $1 \text{ дм}^3 \text{ H}_2$ становить 0,089 г) — малорозчинний у воді (2 об'єми H_2 в 100 об'ємах H_2O), краще — в органічних розчинниках і добре розчинний у багатьох металах (Ni, Pt, Pd), з яких найкраще розчинний у паладії (850 об'ємів H_2 в 1 об'ємі Pd). Завдяки високій рухливості і малому розміру молекули водень має підвищену здатність до дифузії в металах, і тому він добре проходить крізь деякі метали (Pd, Pt тощо). За підвищеної температури водень може проникати також крізь скло, кераміку, бетон та інші матеріали.

Хімічні властивості водню. За звичайних умов молекулярний водень має невисоку хімічну активність і взаємодіє лише з найактивнішим неметалом — флуором, а під час опромінювання — з хлором. При нагріванні він може реагувати з киснем, бромом, йодом, сіркою, селеном та іншими неметалами, в реакціях з якими водень відіграє роль відновника. Безпосередньо водень реагує з лужними, лужноземельними і рідкісноземельними металами, виявляючи при цьому властивості окисника. При нагріванні водень реагує також з оксидами малоактивних металів (CuO , HgO , FeO , WO_3), відновлюючи їх до вільного металу, ненасиченими вуглеводнями (реакції гідрогенізації) та з іншими сполуками.

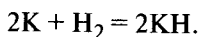
У хімічних реакціях з неметалами водень є відновником. Наприклад, він добре окиснюється флуором, киснем і хлором. Реагуючи з флуором, він вибухає, в атмосфері кисню і хлору — горить:



Водень відновлює також оксиди, галогеніди та інші сполуки малоактивних металів:



Як окисник водень реагує з найактивнішими металами:




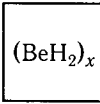
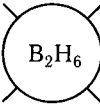
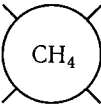
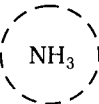
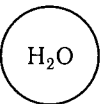


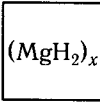
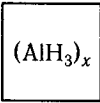


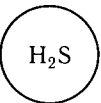
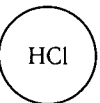
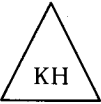
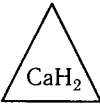
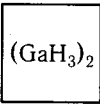


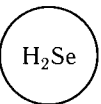
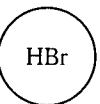
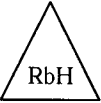
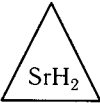
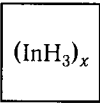


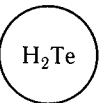
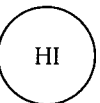
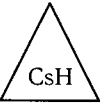
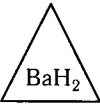


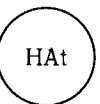
Значно вищу активність порівняно з молекулярним воднем виявляє моноатомний (атомарний) водень. Атомарний водень добувають пропусканням молекулярного водню крізь зону тихого електричного розряду ($p = 1,3 \text{ Па}$), під час термічного розкладання у вольтовій дузі та дії металів на кислоти і воду (в момент утворення). Хімічна активність атомарного водню дуже висока. За звичайної температури він взаємодіє з азотом і сіркою, може реагувати з фосфором і арсеном. З киснем атомарний водень утворює пероксодень H_2O_2 . Струмінь атомарного водню, спрямований на тверду поверхню, дає змогу отримати дуже високу температуру — близько $4000 \text{ }^\circ\text{C}$ (водневий пальник).


§ 98. БІНАРНІ СПОЛУКИ ГІДРОГЕНУ


Здатність гідрогену утворювати сполуки зі ступенем окиснення H^+ і H^- зумовлює різноманітність бінарних сполук гідрогену. З погляду природи хімічного зв'язку бінарні сполуки гідрогену поділяють на такі основні групи: гідриди з йонним зв'язком, ковалентні сполуки, сполуки проміжного характеру і гідриди з металічним зв'язком.


Властивості бінарних сполук гідрогену залежать від положення хімічних елементів у періодичній системі (рис. 72). У періодах зі зростанням атомної маси спостерігається закономірний і поступовий перехід від гідридів сольової природи до сполук ковалентного характеру.


Йонні гідриди утворюють лужні та лужноземельні метали (KH , NaH , BaH_2). Це білі кристалічні речовини з досить високими температурами топлення. В розтопленому стані мають високу електропровідність, належать до класу солей, що містять гідрид-йон H^- .

I	II	III	IV	V	VI	VII
 LiH	 $(BeH_2)_x$	 B_2H_6	 CH_4	 NH_3	 H_2O	 HF
 NaH	 $(MgH_2)_x$	 $(AlH_3)_x$	 SiH_4	 PH_3	 H_2S	 HCl
 KH	 CaH_2	 $(GaH_3)_2$	 GeH_4	 AsH_3	 H_2Se	 HBr
 RbH	 SrH_2	 $(InH_3)_x$	 SnH_4	 SbH_3	 H_2Te	 HI
 CsH	 BaH_2	TlH_3	 PbH_4	 BiH_3	PoH_2	 HAt

 Солеподібні з йонним зв'язком

 Полімерні з проміжними властивостями

 Ковалентні кислотні

 Ковалентні основні


 Ковалентні нейтральні

Рис. 72. Типи бінарних водневих сполук

Ковалентні бінарні сполуки з гідрогеном утворюють неметали III—VII груп періодичної системи. За звичайних умов це гази або сполуки, що легко переходять у газуватий стан. За хімічними ознаками ковалентні сполуки гідрогену поділяють на кислотні, основні та нейтральні.

Кислотні ковалентні бінарні сполуки утворюють найактивніші неметали (HF, HCl, HBr, HI, H₂O, H₂S, H₂O₂, HN₃), їх розчини у воді є кислотами.

Основні ковалентні сполуки утворюють неметали V групи (NH₃, N₂H₄, PH₃, AsH₃, SbH₃), їх розчини у воді — основи. З кислотами бінарні сполуки Гідрогену утворюють солі, до складу яких входять катіони на зразок йона амонію NH₄⁺.

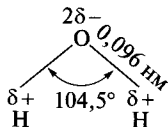
Нейтральні ковалентні сполуки цих сполук утворюють елементи III і IV груп. До них належать борани (B₂H₆, B₄H₁₀, B₅H₉, B₆H₁₀, B₁₀H₁₄), вуглеводні (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ тощо), силани (SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈), германи (GeH₄, Ge₃H₈), станан (SnH₄) та ін.

До бінарних водневих сполук з проміжними властивостями належать сполуки, які за характером хімічного зв'язку і властивостями займають проміжне положення між йонними гідридами і ковалентними бінарними сполуками гідрогену. Це сполуки металів — Zn, Cd, Hg, Al, Cu, Au, Fe, Ga, In тощо. Всі вони мають полімерну будову: (AlH₃)_x, (GaH₃)_x, (InH₃)_x, (ZnH₂)_x, (FeH₂)_x. Зв'язок у них ковалентний, а за зовнішнім виглядом — це тверді речовини.

Гідриди з металічним зв'язком утворюють перехідні метали великих періодів. Більшість гідридів — тверді речовини. За своїми властивостями і зовнішнім виглядом вони нагадують метали, мають високу електро- й теплопровідність. Гідриди перехідних металів не мають сталого складу. Приблизне співвідношення компонентів у сполуках можна виразити такими формулами: NbH, TaH, TiH₂, ZrH₂, ScH₂, LaH₂.

§ 99. ВОДА

Найважливішою і найпоширенішою бінарною сполукою гідрогену є вода. Три чверті земної поверхні вкриті водою. Вода відіграє особливу роль у природі, вона є тим середовищем, в якому виникло життя на Землі. Молекула води H₂O має кутову будову:



Полярні зв'язки OH в молекулі розміщені під кутом 104,5°. Тому молекула води полярна, з довжиною диполя 0,039 нм і високим дипольним моментом $\mu = 1,84$. Завдяки високій полярності молекула води здатна утво-

рювати водневї зв'язки: два за рахунок двох неподілених пар електронів утворює атом кисню і по одному зв'язку — кожний атом гідрогену.

Вода в твердому стані має тетраедричну будову, в якій навколо кожного атома кисню у вершинах тетраедра розміщені чотири атоми гідрогену або чотири молекули води. У рідкому стані вода втрачає частину водневих зв'язків, але тетраедрична структура зберігається. Завдяки водневим зв'язкам молекула води в твердому і рідкому станах асоційована. Утворення міцних асоціацій зумовлює специфічність фізичних властивостей води. Порівняно зі своїми аналогами H_2S , H_2Se вода має високу температуру топлення (0°C) і кипіння (100°C), високу теплоємність і теплоту випаровування.

Аномальною є також густина води. В інтервалі температур від 0 до 4°C густина води збільшується, за температури, вищої ніж 4°C , — зменшується, а за температури $3,98^\circ\text{C}$ вона максимальна. Переходячи в твердий стан, вода розширюється, тоді як інші речовини стискаються. Тому густина льоду менша, ніж густина води, і він у воді не тоне.

У рідкому стані вода — добрий розчинник для неорганічних і органічних речовин. Висока діелектрична стала води ($\epsilon = 81$) спричинює різке зменшення сил взаємодії електричних зарядів. Тому речовини з йонним і полярним зв'язками під час розчинення у воді дисоціюють на йони.

Розчинення багатьох речовин у воді супроводжується виділенням теплоти, що вказує на хімічну взаємодію між молекулами води і молекулами або йонами розчиненої речовини. Сполуки, що утворюються під час розчинення, називають *гідратами*. В основу утворення гідратів покладено донорно-акцепторний і водневий зв'язки.

Енергія зв'язку в гідратах невелика, але багато речовин кристалізуються з розчину у вигляді досить стійких кристалогідратів, наприклад $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Вода — досить активна речовина; вона реагує безпосередньо з багатьма простими речовинами (активні метали і неметали), оксидами, галоген- і тіоангідратами, солями та іншими речовинами.

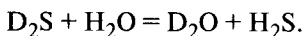
Якщо великі кількості води піддавати електролізу, то можна помітити, що залишкова вода має густину дещо вищу, ніж звичайна. Врешті-решт можна отримати залишок води, який має молекулярну масу 20. Так, у 1933 р. з 20 л водного розчину лугу вперше було отримано 0,1 г чистої *важкої води* D_2O . Отримання важкої води за допомогою електролізу — досить тривалий процес, який потребує витрат великої кількості енергії. Справа в тому, що у природній воді міститься всього 0,02 % важкої води. Щоб отримати 1 кг важкої води, потрібно розкласти близько 170 т звичайної води. Важка вода розкладається електричним струмом у 4—6 разів повільніше, ніж легка.

Крім електролізу важку воду отримують також багатоступінчастою перегонкою природної води. Крім того, звичайну воду різними способами можна збагачувати на важку.

Для збагачення звичайної води на важку користуються кількома способами. Один з них зводиться до каталітичного ізотопного обміну між

воднем і водяною парою. При пропусканні суміші H_2 , HD і водяної пари через платиновий або нікелевий каталізатор дейтерій переходить з HD в HDO , а остання збирається водою. При накопиченні HDO переходить у D_2O , і цей процес відбувається тим швидше, чим більший вміст дейтерію.

Досить ефективним є збагачення природної води на дейтерій завдяки використанню інших водневих сполук. Так, під час контактування сірководню і води відбувається обмін між атомами Гідрогену:



Один з методів збагачення звичайної води на важку ґрунтується на тому, що D_2O не сприяє розвитку живих організмів, і тому вони її неохоче або й зовсім не використовують. Було помічено, що у воді, використаній для намочування ячменю з метою отримання солоду, підвищений вміст D_2O . Отже, зерна ячменю вбирають легку воду, проте не вбирають важку. Якщо залишкову воду після намочування ячменю піддати фракційній перегонці, то можна отримати чисту важку воду. При цьому витрачається менше часу, ніж під час перегонки звичайної води або її електролізу.

Нині для отримання важкої води спочатку отримують дейтерій фракційною перегонкою рідкого водню, а потім його спалюють і добувають D_2O .

Важку воду широко використовують в атомній енергетиці, зокрема в атомних реакторах, що працюють на повільних або теплових нейтронах, для гальмування руху нейтронів здебільшого застосовують D_2O . Крім того, важка вода є джерелом дейтерію для проведення наукових досліджень та для отримання дейтеридів, необхідних для здійснення термоядерної реакції. Отже, важка вода важлива і з погляду практичного використання термоядерної енергії.

За хімічними властивостями важка вода нагадує звичайну, але за фізичними вона дещо відрізняється від легкої. Густина важкої води за температури $25\text{ }^\circ\text{C}$ $1,1\text{ г/см}^3$. Солі у ній розчиняються гірше, ніж у легкій. Замерзає вона за температури $+3,8\text{ }^\circ$, а кипить — за температури $101,4\text{ }^\circ\text{C}$. Саме різницею температур кипіння легкої і важкої води користуються для отримання останньої фракційною дистиляцією. Хімічні властивості важкої води майже не відрізняються від властивостей звичайної, але всі реакції, зокрема біологічні, відбуваються у ній з меншою швидкістю. Попадання значної кількості важкої води в організм може спричинити отруєння.

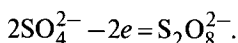
§ 100. ГІДРОГЕН ПЕРОКСИД

Другою бінарною сполукою водню і кисню є гідроген пероксид H_2O_2 , який утворюється під час окиснення багатьох органічних та неорганічних речовин (при цьому зв'язок у молекулі O_2 розривається неповністю). Як проміжний продукт гідроген пероксид утворюється під час горіння водню в кисні, при окисненні на повітрі нафтопродуктів, масел, етерів та інших речовин. Неповне використання валентних зв'язків молекули O_2 в умовах м'якого окиснення зумовлює утворення сполук, що містять у своєму

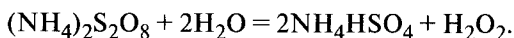
складі пероксидну групу —O—O—. Гідроген пероксид (пероксодовень) утворюється також за дії йонізуючого випромінювання, електричних розрядів або активного кисню на воду. Утворення молекул H_2O_2 у цьому разі пов'язане з виникненням вільних радикалів OH і наступною їх рекомбінацією:



У промисловості гідроген пероксид добувають у процесі електролізу розчинів H_2SO_4 або $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. На аноді при цьому утворюються аніони пероксодисульфатної кислоти:



Унаслідок гідролізу амоній пероксодисульфату утворюється пероксодовень:



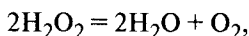
Розведені водні розчини H_2O_2 концентрують фракційною перегонкою у вакуумі. Пероксодовень найчастіше використовують у вигляді 3 %- або 30 %-го водного розчину, останній називають *пергідролем*.

Молекула H_2O_2 має високий дипольний момент $\mu = 2,1$ D, зумовлений несиметричною будовою молекул H_2O_2 (рис. 73) і полярністю зв'язків OH . Як і молекули води, молекули H_2O_2 асоційовані завдяки водневим зв'язкам.

Чистий пероксодовень — безбарвна речовина, густина якої $1,44$ г/см³, $t_{\text{топ}} = 0,46$ °C, $t_{\text{кип}} = 150,2$ °C. Пероксодовень дуже добре розчиняється у воді. Введення у нього вже невеликих кількостей води зумовлює сильне зниження температури та замерзання розчину; 60 %-й розчин H_2O_2 , наприклад, має температуру замерзання -53 °C.

Розчини H_2O_2 з концентрацією 30—60 % досить стійкі. Крім того, вони мають низькі температури замерзання, тому у виробництві ними зручно користуватися. Перевозять їх в алюмінієвих цистернах. Значно важче зберігати більш концентровані розчини і безводний пероксодовень, оскільки вони малостійкі. Так, 80—90 %-ві розчини H_2O_2 зберігають у баках з чистого алюмінію, внутрішні стінки яких заздалегідь оброблено 10 %-м лугом, 30 %-ю нітратною кислотою і водою.

Пероксодовень H_2O_2 — сполука нестійка і може розкладатися навіть у розбавлених розчинах:



причому розкладання H_2O_2 прискорюється за наявності домішок.

Досить ефективно каталізують реакцію розкладання H_2O_2 метали Pt і Ag, сполуки MnO_2 , $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ і луги. У разі опроміню-

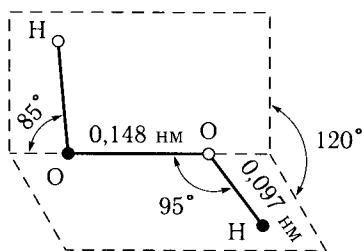
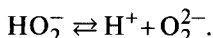
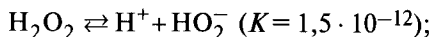


Рис. 73. Будова молекули H_2O_2

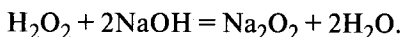
вання або нагрівання розкладання концентрованих розчинів H_2O_2 відбувається з вибухом. Для стабілізації H_2O_2 до його розчинів додають $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$, гліцерин або мінеральні кислоти.

З хімічного боку пероксодендр ще активніша речовина, ніж вода. З водою він взаємодіє з розігріванням, утворюючи гідрат $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який топиться за температури -51°C .

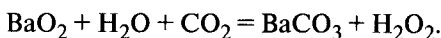
За хімічними властивостями H_2O_2 є кислотою, сила якої трохи більша, ніж у H_2O . У розчинах H_2O_2 дисоціює за схемами:



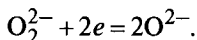
У реакціях, де виявляється кислотна функція H_2O_2 , пероксогрупа O_2^{2-} не змінюється. Так, H_2O_2 взаємодіє з лугами з утворенням пероксидних сполук:



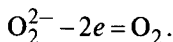
Кислоту H_2O_2 можна витіснити з пероксидів Na_2O_2 і BaO_2 , застосовуючи сильніші кислоти, наприклад карбонатною кислотою:



Більшість хімічних реакцій за участю H_2O_2 відбуваються як окисно-відновні. Якщо H_2O_2 є окисником, то пероксогрупа приєднує два електрони з утворенням йонів O_2^{2-} :

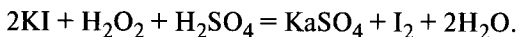


У реакціях, де H_2O_2 реагує як відновник, пероксогрупа відщеплює два електрони з утворенням вільного кисню:



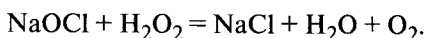
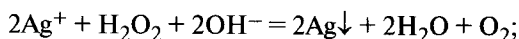
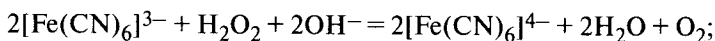
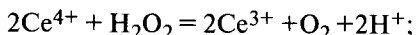
Для H_2O_2 більш характерними є окисні властивості. Пероксодендр добре окиснює сульфід-, йодид- і сульфат(IV)-йони. У лужному середовищі H_2O_2 окиснює Cr^{3+} до CrO_4^{2-} , Mn^{2+} до MnO_2 .

Як окисник H_2O_2 виявляє себе як у лужному, так і в кислому середовищах:

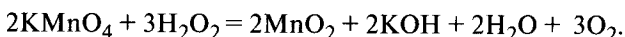


Останньою реакцією користуються для виявлення найменших домішок йодид-йонів у розчині за виділенням вільного йоду (посинінням крохмалю).

У кислому і лужному середовищах H_2O_2 поводить себе як відновник. Це спостерігається при взаємодії з дуже активними окисниками:



Калій перманганат після доливання до його розчину H_2O_2 втрачає попередній фіолетовий колір і перетворюється на сполуки з нижчою валентністю мангану:



Порівнюючи окисну та відновну здатність H_2O_2 , легко помітити, що він активніше діє як окисник.

Пероксоденень використовують як окисник у ракетному паливі, як відбілювач у текстильній і паперовій промисловості, як дезінфекційний засіб у медицині, як піноутворювач у виробництві пінопластів, губчастої гуми тощо.

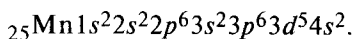
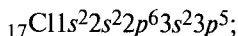
Запитання для самоконтролю

1. Які є промислові способи добування водню? Роль водню в промисловості та енергетиці.
2. Опишіть типи бінарних сполук гідрогену.
3. Важка вода, її біологічні особливості.
4. Схарактеризуйте стабільність та окисно-відновні властивості гідрогенпероксиду.

РОЗДІЛ 11 ЕЛЕМЕНТИ СЬОМОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика. До сьомої групи періодичної системи (коротка форма) належать такі галогени: Флуор, Хлор, Бром, Йод, Астат (головна підгрупа) та Манган, Технецій, Реній, Борій (побічна підгрупа). Назва «галогени» (солетвори) зумовлена властивістю Флуору та його аналогів утворювати з металами солі.

Атоми елементів підгруп сьомої групи характеризуються різними структурами зовнішнього і передостаннього енергетичних рівнів, наприклад:



В атомів галогенів на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться сім електронів. Оскільки до стійкої електронної конфігурації (ns^2np^6) не вистачає одного електрона, найтипovішими для цих елементів є сполуки, в яких вони виявляють ступінь окиснення 1–. Найлегше переходить у негативно заряджений йон атом флуору, а найважче — атом астату. У хімічних реакціях галогени (крім флуору) утворюють сполуки, в яких вони виявляють максимальний ступінь окиснення 7+ (крім астату). Галогени (крім флуору) виявляють також ступені окиснення 1+, 3+, 5+, а деякі з них 4+ та 6+; астат — 1+, 5+.

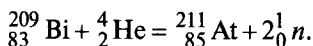
В атомів мангану та його аналогів на зовнішньому енергетичному рівні перебуває два електрони, що зумовлює здатність цих елементів утворювати сполуки, в яких вони мають ступінь окиснення 2+. В утворенні хімічних зв'язків беруть також участь електрони $(n-1)d^5$ енергетичних підрівнів. Тому максимально можливий ступінь окиснення для елементів підгрупи Мангану, як і для галогенів, дорівнює 7+. Елементи підгрупи Мангану також виявляють у сполуках ступені окиснення 3+, 4+ та 6+.

Порівняння властивостей простих речовин елементів підгруп сьомої групи доводить, що вони різко відрізняються між собою: галогени — це типові неметали, а елементи підгрупи Мангану поводять себе як метали.

§ 101. ПІДГРУПА ГАЛОГЕНІВ (*p*-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До галогенів належать Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I і Астат At. Флуор і Хлор трапляються у природі найчастіше (масова частка $6,6 \cdot 10^{-2}$ і $1,7 \cdot 10^{-2}$ %); Бром і Йод менш поширені (найчастіше розсіяні) у природі (масова частка $1,6 \cdot 10^{-4}$ і $4 \cdot 10^{-5}$ %). Природні флуор і йод мають по одному ізотопу, бром і хлор — по два: $^{79}_{35}\text{Br}$ (50,56 %), $^{81}_{35}\text{Br}$ (49,44 %); $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53 %), $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47 %). Астат — радіоактивний елемент, але стабільних ізотопів він не має. Синтезовано близько 20 радіоактивних ізотопів астату; найбільш довгоживучий із них нуклід $^{210}_{85}\text{At}$ (період напіврозпаду становить 8,3 року).

Астат, що означає «нестійкий», добуто у 1940 р. при дії α -частинок на бісмут:



Галогени у природі поширені переважно у вигляді солей. Найважливішими природними сполуками флуору є мінерали флюорит CaF_2 , флуорapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ і криоліт Na_3AlF_6 . Сполуки флуору містяться у природних водах річок ($2 \cdot 10^{-5}$ %), океанів ($1 \cdot 10^{-4}$ %), у рослинних і тваринних організмах (близько 0,01 %).

Хлор у зв'язаному стані міститься в гірських породах, природних водах, у рослинних і тваринних організмах. У вільному стані хлор трапляється лише у вулканічних газах. Важливою природною сировиною для добуван-

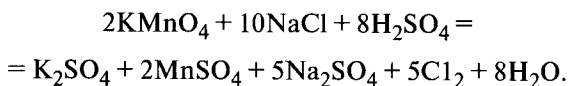
ня хлору є мінерал галіт NaCl. Поширені у природі також інші мінерали хлору — сильвін KCl, сильвініт KCl · NaCl і карналіт KCl · MgCl₂ · 6H₂O.

Бром і йод у природі трапляються у вигляді сполук з лужними і лужно-земельними металами та магнієм. Своїх власних мінералів вони не утворюють, а їх солі бувають з домішками солей хлору та нітрогену (KNO₃). Сполуки йоду і бромю містяться у водах деяких озер, у морській воді, в якій ростуть водорості, що накопичують йод у своїх тканинах. У морській воді йоду міститься 0,06 мг/см³, а у морській капусті — 0,5 % (сухої маси). Багаті на промисловий йод і бром бурові води нафтових районів та геотермальні води.

Вільний флуор добувають під час електролізу розтопленої суміші складу KF · 2HF за температури близько 100 °C в електролізері, виготовленого із сталі; електроди — вугільний анод і сталевий катод. Зберігають флуор у спеціальних сталевих балонах.

Хлор у промисловості добувають електролізом концентрованих розчинів натрій хлориду із застосуванням діафрагми, що відокремлює катодний простір від анодного. При цьому анодом є графіт, а катодом — залізні стрижні. На аноді виділяється хлор ($2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$), а на катоді — водень ($2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$). Хлор зберігають у рідкому стані під тиском 600 кПа у балонах, пофарбованих у жовто-зелений колір.

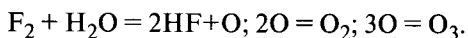
У лабораторних умовах хлор добувають дією сильних окисників на хлоридну кислоту або хлориди в кислому середовищі:



Основним джерелом промислового добування бромю є вода деяких озер і морів, бурові води, що містять його в середньому 0,003 %.

Щоб добути йод, золу морських водоростей обробляють водою і після упарювання розчину його залишають кристалізуватися. Більша частина хлоридів і сульфатів випадає в осад, а йодидні солі, як більш розчинні, залишаються в розчині. Йод вилучають дією розрахованої кількості хлору або інших окисників.

За своїми фізичними властивостями галогени дуже різняться. Так, за звичайних умов флуор — газ світло-жовтого кольору з різким запахом. За температури –188,2 °C і тиску 101 кПа газ конденсується в рідину жовтого кольору, що твердне за температури –219,6 °C. У воді фтор не розчиняється, а розкладає її:



Атоми кисню взаємодіють не лише між собою, а й частково з молекулами води і флуору, утворюючи пероксводень H₂O₂ та оксиген дифлуорид OF₂.

Хлор — газ жовто-зеленого кольору з характерним різким специфічним запахом, діє на слизову оболонку дихальних шляхів. За звичайної тем-

ператури хлор під тиском легко зріджується. Температура кипіння хлору $-34,1^{\circ}\text{C}$, топлення -101°C . При 20°C в одному об'ємі води розчиняється два об'єми хлору; при охолодженні розчину утворюються кристалогідрати $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Бром — важка темно-червоного кольору рідина з різким запахом, легко утворює жовто-буру пару. Температура кипіння броду $59,8^{\circ}\text{C}$, топлення $-7,2^{\circ}\text{C}$. У воді бром розчиняється у невеликій кількості (3,5 г в 100 г води за температури 20°C), краще — в органічних розчинниках.

Йод за звичайних умов — тверда кристалічна речовина чорно-сірого кольору з металічним блиском; температура топлення $113,5^{\circ}\text{C}$, кипіння $184,35^{\circ}\text{C}$. Йод погано розчиняється у воді (0,3395 г/л за температури 25°C). Його розчинність збільшується за наявності йодидів унаслідок утворення полігалогенідів: KI_3 , KI_5 тощо. У більшості органічних розчинників йод розчиняється добре.

Астат за звичайних умов — тверда речовина майже чорного кольору з температурою топлення 244°C , температурою кипіння 309°C . Астат поєднує властивості неметалів (галогенів) і металів (Po, Pb тощо). Так, астат добре розчинний в органічних розчинниках і легко ними екстрагується. При дії на водні розчини астату водню в момент його виділення утворюється газуватий HAt . Проте астат як метал можна осадити з кислих розчинів сірководнем. В кислих водних розчинах астат існує у вигляді катіона $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$.

Галогени застосовують досить широко. Газуватий флуор використовують для добування флуорорганічних сполук з досить цінними властивостями. Так, тефлон $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ — конструкційний матеріал, фреон CF_2Cl_2 — рідина, яку застосовують в холодильних машинах. Флуор використовують для добування флуоросилоксанового каучуку, який за своїми властивостями не поступається натуральному. Флуориди деяких металів (Co, Mg, Mn, Sb) застосовують як флуоруючі агенти. У рідкому стані флуор використовують як окисник рідкого ракетного палива, що дає змогу підвищити швидкість згоряння порівняно з рідким киснем.

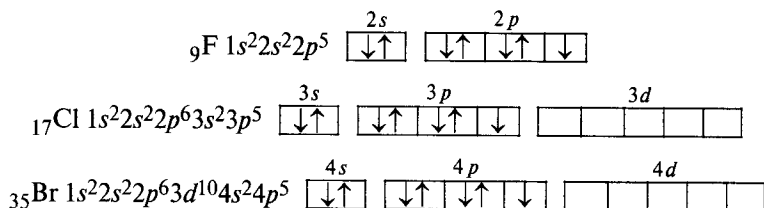
Хлор застосовують для вибілювання тканин і паперової маси, а подекуди для знезараження питної води (близько $1,5$ г на 1 м^3), а також для отримання броду і йоду. Його використовують у виробництві хлорорганічних сполук — розчинників, полімерів, пестицидів тощо.

Бром — вихідна речовина для добування його неорганічних і органічних похідних. Його також використовують як спеціальну добавку в моторних бензинах та як окисник під час визначення багатьох хімічних елементів (Mn, Cr тощо).

У промисловості йод застосовують для добування високочистих металів термічним розкладанням йодидів, а також як каталізатор. Йод переважно використовують у медицині для приготування 5 %-го спиртового розчину («йодна настойка») для стерилізації ран, а в харчовій промисловості сполук йоду — для отримання йодованої кухонної солі та інших продуктів.

У різних галузях господарства крім простих речовин широко застосовують різні сполуки галогенів.

Хімічні властивості галогенів. Атоми галогенів на зовнішньому енергетичному рівні містять по сім електронів ns^2np^5 , а на передостанньому: флуор — два $(n-1)s^2$, хлор — вісім $(n-1)s^2(n-1)p^6$, бром, йод, астат — вісімнадцять $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ електронів:



Найтиповішими сполуками галогенів є ті, в яких вони виявляють ступінь окиснення 1–. Це пояснюється великою спорідненістю їх атомів до електрона (табл. 25). У сполуках з киснем галогени виявляють ступінь окиснення 1+, 3+, 5+, 7+, а також 4+, 6+ (крім флуору).

Усі галогени є активними неметалами, які безпосередньо взаємодіють майже з усіма простими речовинами. Зі збільшенням порядкового номера галогенів збільшуються їх атомні та йонні радіуси, що зумовлено збільшенням числа внутрішніх електронів. Міцність зв'язку зовнішніх електронів з ядром зменшується, що зумовлює подальше зниження хімічної активності галогенів та зменшення їх неметалічної природи в такому ряду: F—Cl—Br—I—At. Зменшення міцності зв'язку зовнішніх електронів з ядром зумовлює збільшення міжмолекулярної взаємодії в молекулах галогенів, що зумовлює зростання за абсолютною величиною температур топлення, кипіння тощо. Найлегше переходить у конденсований стан астат, потім йод, бром, хлор і флуор.

У газуватому, рідкому і кристалічному станах усі галогени складаються з двохатомних молекул. У молекулах галогенів атоми сполучені двоелектронним зв'язком. Енергія дисоціації молекул Hal_2 збільшується від флуору до хлору, а потім зменшується до астату.

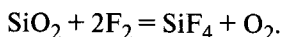
Найактивнішим з галогенів є флуор, який має невеликий розмір атома, характеризується невеликою енергією дисоціації молекул на атоми і досить великою спорідненістю до електрона. Тому він утворює набагато

Таблиця 25. Деякі властивості галогенів

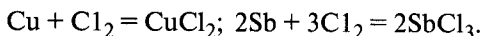
Назва хімічного елемента	Спорідненість до електрона, eВ	Радіус, нм		Енергія дисоціації молекули, кДж/моль
		атома	йона Hal^-	
Флуор	3,5	0,064	0,119	159
Хлор	3,6	0,099	0,167	243
Бром	3,5	0,114	0,182	199
Йод	3,3	0,133	0,206	150
Астат	—	0,144	0,232	114

міцніші зв'язки з атомами інших елементів, ніж Хлор або Бром. Більшість металів взаємодіють з флуором уже за звичайних умов. Взаємодія з такими металами, як залізо, цинк, нікель, алюміній, манган, обмежується утворенням щільної плівки флуориду, яка захищає метал від подальшої взаємодії.

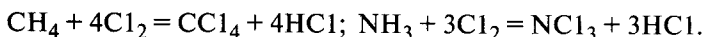
Взаємодія флуору з неметалами відбувається набагато енергійніше, ніж з металами. Горіння таких простих речовин, як силіцій, фосфор, сірка, аморфний вуглець, в атмосфері флуору часто супроводжується яскравим випромінюванням. Кисень і азот з флуором безпосередньо взаємодіють тільки в електричному розряді. Флуор взаємодіє не лише з простими речовинами, а й зі сполуками, витісняючи з них кисень, азот та відбираючи водень, наприклад:



Хімічна активність хлору менша, ніж флуору. Навіть в електричному розряді хлор не взаємодіє з азотом, киснем, вуглецем. З металами хлор взаємодіє безпосередньо, утворюючи хлориди:



Хлор взаємодіє також з деякими сполуками — вуглеводнями, амоніаком, водою тощо:



Бром і йод можуть безпосередньо взаємодіяти з металами і неметалами, але значно слабкіше, ніж флуор і хлор.

Бінарні сполуки різних хімічних елементів з галогенами поділяють на кілька груп, що характеризуються певними властивостями.

Сполуки металів (лужних, лужноземельних, перехідних *d*-металів у нижчих валентних формах, рідкісноземельних) з галогенами належать до солей, в яких переважає йонний зв'язок. За звичайних умов це тверді речовини, більшість з яких добре розчиняється у воді, крім флуоридів, які у ній розчиняються погано.

Сполуки неметалів з галогенами (VHal_3 , PHal_5 , SiHal_4 , AsHal_3 , AsHal_5 тощо), а також деяких металів у вищих валентних формах (SbCl_5 , SnHal_4 , MoCl_5 , CrF_6 , VCl_4 , TiHal_4 тощо) утворюють галогенангідриди, в яких переважає ковалентний зв'язок. За звичайних умов це газуваті, рідкі та легко-топкі речовини. Галогенангідриди при взаємодії з водою утворюють дві кислоти — оксигеновмісну і галогеноводневу.

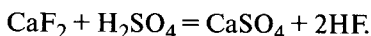
До галогенідів несольової природи, в яких зв'язок між хімічними елементами ковалентний, належать сполуки галогенів з карбоном, сульфуром SF_6 тощо. Вони характеризуються високою хімічною інертністю, з водою не взаємодіють.

Галогени можуть безпосередньо взаємодіяти один з одним з утворенням так званих міжгалогенних сполук, або галоген-галогенідів (ClF , ClF_3 , BrF , BrF_3 , BrF_5 , ICl_3 тощо).

Галогеніди металів на зразок солей здатні взаємодіяти з вільними галогенами завдяки донорно-акцепторним зв'язкам, утворюючи координаційні сполуки складу $Me[Hal(Hal_2)_n]$, де $n = 1...4$. Ці сполуки називають *полігалогеногалогенідами*.

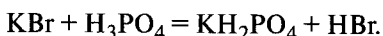
Галогеноводні та їх властивості. Усі галогени безпосередньо взаємодіють з воднем, утворюючи *галогеноводні*. Флуор взаємодіє з воднем з вибухом, який відбувається навіть після сильного охолодження газів і в темряві. Хлор за звичайних умов взаємодіє з воднем досить повільно. Проте після нагрівання газової суміші або освітлення прямим сонячним світлом реакція відбувається з вибухом за ланцюговим механізмом. Це основний промисловий спосіб добування хлороводню. Бром і йод з воднем взаємодіють з помітною швидкістю лише за високої температури і наявності каталізатора.

Загальним способом добування галогеноводнів є дія малолетких і досить сильних кислот на відповідні галогеніди. Флуоро- і хлороводень можна добути нагріванням з концентрованою сульфатною кислотою натрій хлориду і кальцій флуориду:

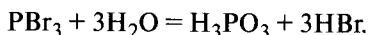


Це основний спосіб промислового добування флуороводню. Процес проводять у спеціальних реакторах за температури 130—200 °С.

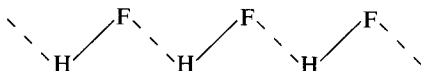
Бromo- і йодоводень також можна добути під час взаємодії галогенідів з ортофосфорною кислотою за рівнянням



У лабораторних умовах галогеноводні HBr і HI добувають, піддаючи гідролізу галогенангідриди фосфору:



Флуороводень за температури, вищої ніж +19,43 °С, — це безбарвний газ із різким запахом, а за нижчої температури — це безбарвна легкокорухлива рідина. Висока полярність молекул флуороводню (табл. 28) зумовлює асоціацію його молекул:



Після визначення густини пари стало зрозуміло, що газуватий флуороводень близько точки кипіння має середній склад $(HF)_4$, за температури 32 °С — відповідає формулі $(HF)_2$, а за температури 90 °С — HF . У молекулах флуороводню протон з'єднаний з одним атомом Флуору міцним ковалентним зв'язком, а з іншим — більш слабким водневим. Утворення міцних водневих зв'язків зумовлює те, що флуороводень має найбільшу температуру кипіння серед галогеноводнів і найлегше зріджується.

Хімічна активність флуороводню істотно залежить від наявності у його складі води: сухий флуороводень не діє на більшість металів і не реагує з їх

Таблиця 26. Деякі властивості галогеноводнів

Галогеноводень	Температура кипіння, °С	Між'ядерні відстані, нм	Дипольний момент $D \cdot 10^{20}$, Кл · м	Розчинність у воді (за температури 10 °С), моль/л
HF	+19,43	0,092	6,3	∞
HCl	-84,8	0,128	3,4	14
HBr	-66,8	0,141	2,6	15
HI	-35,4	0,160	1,2	12

оксидами. За наявності слідів води реакція з оксидами металів відбувається досить швидко з утворенням флуоридів відповідних металів. Досить важливою є взаємодія флуороводню з силіцій(IV) оксидом, який входить до складу скла.

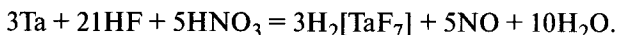
Хлороводень (за звичайної температури сухий) не діє на більшість металів та їх оксиди. За звичайної температури під тиском понад 7 МПа хлороводень зріджується у рідину (тому його можна транспортувати так само, як і хлор, у зрідженому стані в балонах), що кипить за звичайного тиску і температури $-84,8$ °С та твердне за температури $-114,2$ °С. Рідкий хлороводень — поганий розчинник більшості неорганічних сполук. Хлороводень широко використовують для добування синтетичних каучуків, хлоретану з етилену, хлорметилу з метанолу тощо.

За хімічними властивостями бромоводень і йодоводень подібні до хлороводню: у безводному стані вони не діють на більшість металів та їх оксиди.

В окисно-відновних реакціях галогеноводні є відновниками, при цьому їх відновна здатність зростає від HF до HI.

Галогенідні кислоти та їх солі. Галогеноводні добре розчиняються у воді. Розчини їх є типовими кислотами, зокрема флуороводнева — слабка, а інші — дуже сильні.

Флуороводнева, або флуоридна, кислота HF — це розчин флуороводню у воді. У продаж надходить 40 %-й розчин кислоти, густина якого $1,15$ г/см³ і температура кипіння 114 °С. У водному розчині молекули кислоти асоційовані, що зумовлено виникненням між ними водневих зв'язків. Флуороводнева кислота дисоціює дуже слабо (ступінь дисоціації в 0,1 н розчині дорівнює 9 %), крім йонів F^- містить велику кількість йонів HF_2^- . Солі флуороводневої кислоти — флуориди — у воді здебільшого малорозчинні. Розчинними є флуориди лужних металів, меркурію і стануму. Суміш концентрованих флуороводневої та нітратної кислот здатна розчинити силіцій, вольфрам, тантал, молібден, ніобій, утворюючи при цьому комплексні кислоти, наприклад:

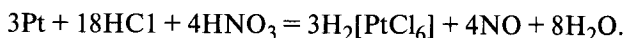


Флуоридну кислоту, як і флуороводень, використовують для травлення скла та для надання поверхні скляних виробів матовості. Її застосовують також для добування органічних флуоридів, які використовують у хо-

лодильних машинах, для синтезу деяких видів барвників, мастил і пластичних мас, у нафтовій промисловості під час синтезу високоякісних бензинів, для просочування шпал, як консервуючий і дезінфікуючий засіб. В аналітичних лабораторіях флуорородневу кислоту використовують для розкладання різних силікатів. У хімічних лабораторіях флуоридну кислоту зберігають у свинцевих, ебонітових, тefлонових або парафінованих пляшках. Флуоророднева кислота та її солі отруйні.

Хлороводнева, або хлоридна, кислота HCl є однією з найважливіших кислот у хімічній практиці. Чиста кислота — безбарвна рідина з різким запахом, властивим хлороводню. Концентрована хлороводнева кислота містить 37 % хлороводню і має густину 1,19 г/см³. Внаслідок виділення хлороводню на повітрі ця кислота димить, тому її називають *димучою кислотою*.

Хлороводнева (хлоридна) кислота — хімічно дуже активна речовина. Вона взаємодіє з виділенням водню та утворенням хлоридів з металами, які стоять в електрохімічному ряду напруг до водню, перетворює на хлориди багато оксидів і гідроксидів, витісняє кислоти з фосфатів, силікатів, боратів тощо. Більшість хлоридів у воді розчинні. Погано розчиняються у воді солі одновалентного купрум, аргентум, талію, двовалентного плумбум. Суміш концентрованих хлороводневої та нітратної кислот в об'ємному співвідношенні 3 : 1 є добрим розчинником для таких металів, як золото і платина:



Хлоридну кислоту переважно застосовують для добування хлоридів металів (цинку, мангану, феруму), водню, хлору, у шкіряній промисловості (для оброблення шкіри перед хромовим вичищенням), у харчовій промисловості, лудильній і паяльній справі (для очищення поверхні металів від оксидів, карбонатів) та в багатьох інших виробництвах. Хлориди широко застосовують у металургійній, харчовій, фармацевтичній, миловарній та інших галузях промисловості. Натрію хлорид використовують для добування хлору, водню, гідроксиду натрію і хлороводневої кислоти.

Бромоводнева, або бромідна, кислота HBr — це безбарвна (іноді жовтувата) рідина з різким запахом; 47,63 %-й розчин її кипить за температури 124,3 °С, має густину 1,49 г/см³. Бромоводнева кислота — одна з найсильніших неорганічних кислот — є активним відновником. Солі бромідної кислоти — *броміди* — розчиняються у воді подібно до відповідних хлоридів.

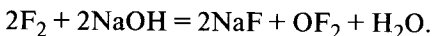
Розбавлені розчини солей бромоводневої кислоти (NaBr , KBr) широко використовують у медицині як заспокійливий засіб та для приготування світлочутливих емульсій під час виробництва фотопаперу.

Йодоводнева, або йодатна, кислота HI — безбарвна рідина з різким запахом, її 56,9 %-й розчин кипить за температури 127 °С, має густину 1,5 г/см³. Це сильна кислота, виявляє ще сильніші відновні властивості. Солі її — *йодиди* лужних, лужноземельних та інших металів — добре розчиняються у воді; йодиди важких металів розчиняються значно гірше. У кислому середовищі йодиди є сильними відновниками. Йодиди широко використо-

вують у медицині (KI), у фотопромисловості (NaI, KI), в хімічних лабораторіях тощо.

Сполуки галогенів з киснем та їх похідні. Галогени з киснем зазвичай безпосередньо не взаємодіють. Тому їх кисневі сполуки добувають непрямим способом. У кисневих сполуках галогени, за винятком Флуору, виявляють позитивний ступінь окиснення. Більшість бінарних сполук галогенів з киснем за звичайних умов — дуже нестійкі речовини, які розкладаються з вибухом.

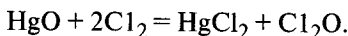
Сполуку флуору з киснем — дифлуорид OF_2 — добувають пропусканням флуору через 2 %-й розчин лугу:



За звичайних умов OF_2 — безбарвний газ. За запахом та окисними властивостями він подібний до озону.

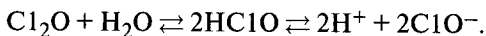
З киснем хлор утворює кілька оксидів — Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 та Cl_2O_7 , яким відповідають певні кислоти.

Хлор(I) оксид Cl_2O утворюється, якщо свіжоосаджений сухий меркурій(II) оксид взаємодіє з хлором:

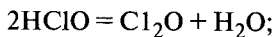
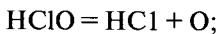


За звичайних умов Cl_2O — жовто-бурий газ, який легко зріджується у червоно-буру рідину з температурою кипіння $+2^\circ\text{C}$. Як у рідкому, так і в твердому стані Cl_2O розкладається з вибухом на хлор і кисень. При взаємодії з водою утворює хлоратну(I) кислоту.

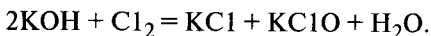
Хлоратна(I), або гіпохлоритна, кислота HClO — одноосновна кислота, відома лише в розчині, в якому спостерігається рівновага:



Хлоратна(I) кислота — дуже слабка кислота, тому витісняється з її солей навіть вугільною кислотою. У розчині розкладається за одним із трьох рівнянь:

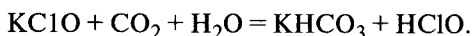


Хлоратна(I) кислота — активний окисник, який застосовують в органічному синтезі, в процесах дезінфекції, вибілювання тощо. Солі хлоратної(I) кислоти — хлорати(I), або гіпохлорити, — у розчині малостійкі й гідролізують. Їх добувають пропусканням хлору крізь холодний розчин лугу:



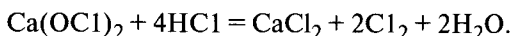
Розчин, що містить суміш солей лужних металів хлороводневої і хлоратної(I) кислот, називають *жавелевою водою*; його застосовують для ви-

білювання тканин, паперу тощо. Ці властивості жавелевої води зумовлені тим, що калію гіпохлорит легко розкладається під дією карбон(IV) оксиду повітря з виділенням хлоратної(I) кислоти:



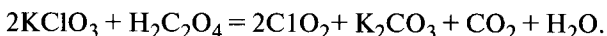
При пропусканні хлору крізь вологе вапно утворюється хлорне вапно, яке є сумішшю гіпохлориту, хлориду і гідроксиду кальцію.

Унаслідок нагрівання концентрованого розчину хлорного вапна за наявності солей кобальту (каталізатора) і на сонячному світлі розкладання його відбувається з утворенням хлориду кальцію й кисню. Якщо діяти на хлорне вапно хлороводновою кислотою, то виділяється хлор:

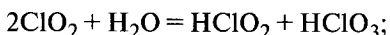


Кількість хлору, що виділяється під час взаємодії з кислотою («*активний хлор*»), є умовною характеристикою окисної здатності хлорного вапна. Хлорне вапно як сильний окисник використовують для дегазації, дезінфекції, вибілювання тканин, паперу тощо.

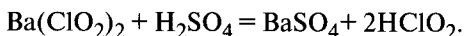
Хлор(IV) оксид ClO_2 утворюється під час нагрівання до 60°C вологої суміші KClO_3 і оксалатної кислоти:



За звичайних умов ClO_2 — жовто-зелений газ. Хлор(IV) оксид під час взаємодії з водою утворює дві кислоти, а з лугом — дві солі:



Хлоратна(III), або *хлоритна, кислота* HClO_2 — одноосновна кислота, існує лише в розведених розчинах. Утворюється під час взаємодії її барієвої солі з розбавленою сульфатною кислотою:



Водні розчини хлоритної кислоти поступово розкладаються з утворенням хлороводнової та хлоратної(V) HClO_3 кислот. Практичного значення хлоратна(III) кислота не має. Солі її — *хлорити* — добувають при взаємодії оксиду хлору(IV) з гідроксидами лужних, лужноземельних металів та їх пероксидами. Хлорити зазвичай добре розчиняються у воді та гідролізують. В кислому середовищі вони виявляють сильні окисні властивості. Більш сильні окисники (Cl_2 , KMnO_4 тощо) окиснюють кислоту та її солі до хлоратної(V) кислоти і до хлоратів(V).

Хлоратна(V) кислота HClO_3 утворюється внаслідок взаємодії еквівалентних кількостей сульфатної кислоти з гарячим розчином солі $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$. Кислота HClO_3 — сильна одноосновна кислота — відома лише у розчині. Випарюванням водних розчинів кислоти у вакуумі можна підвищити їх концентрацію до 30—40 %. Органічні та неорганічні відновники віднов-

люють кислоту до хлороводневої. Солі хлоратної(V) кислоти називають хлоратами(V). Найважливішою з них є хлорат(V) калію. Його добувають пропусканням хлору в гарячий концентрований розчин калію гідроксиду:



У промисловості калій хлорат(V) (бертолетову сіль) добувають електролізом гарячого розчину калій хлориду у бездіафрагмових ваннах або хлоруванням за температури 70—80 °С гашеного вапна та наявності калій хлориду. Хлорат(V) калію погано розчинний у воді, при нагріванні до 200 °С за наявності MnO_2 розкладається на кисень і калій хлорид. З різними горючими речовинами (сіркою, вугіллям, фосфором, органічними речовинами) калій хлорат утворює суміші, які вибухають від удару. На цьому ґрунтується застосування його в артилерійській справі для виготовлення запалів, займистих і вибухових речовин. У хімічних лабораторіях калій хлорат(V) використовують для добування кисню, як окисник (при спаленні), а також у медицині як слабкий дезінфікуючий засіб. За обережного нагрівання калій хлорату без каталізатора реакція відбувається за рівнянням



Під час взаємодії солі KClO_4 з сульфатною кислотою утворюється хлоратна (перхлоратна) кислота.

Хлоратна кислота HClO_4 — найстійкіша з оксигеновмісних кислот хлору. Безводна кислота — це рухлива, досить гігроскопічна рідина, малостійка, під час зберігання іноді вибухає. Її концентровані водні розчини мають оліїсту консистенцію, на повітрі димлять.

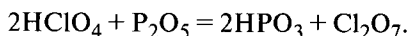
Хлоратну кислоту застосовують для витіснення більш летких кислот з їх солей та добування хлоратів металів, які використовують як детонатори. Вона є складовою твердого ракетного палива. Концентровану хлоратну кислоту широко використовують для окиснення органічних речовин, розкладання руд і мінералів при їх аналізі, розчинення сталей, кількісного визначення калію і рубідію, як осушувач.

Хлоратна кислота утворює солі *хлорати* (*перхлорати*) майже з усіма металами. Ці солі добре розчиняються у воді та органічних розчинниках. До погано розчинних у воді солей належать: KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 тощо. Безводна хлорна кислота та її солі (при нагріванні) дуже сильні окисники. Однак для водних розчинів кислоти і перхлоратів окисні властивості не характерні.

Хлор(VI) оксид Cl_2O_6 (ClO_3) утворюється як побічний продукт під час термічного розкладання хлоратної кислоти. За кімнатної температури оксид хлору(VI) — рідина темно-бурого кольору, що димить на повітрі, а за температури -78 °С твердне. З водою оксид реагує, утворюючи дві кислоти, а з лугом — дві солі:

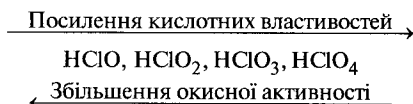


Хлор(VII) оксид Cl_2O_7 утворюється після нагрівання безводної хлоратної кислоти з водовідбирними речовинами (P_2O_5 , олеум тощо):



За звичайних умов хлор(VII) оксид — оліїста рідина з температурою кипіння 83°C , речовина нестійка, після удару вибухає. З водою хлор(VII) оксид не змішується, але розчинення, що відбувається на поверхні краплин, зумовлює утворення хлоратної кислоти.

Порівняння властивостей оксигенвмісних кислот хлору доводить, що кислотні властивості у них посилюються при переході від хлоратної(I) кислоти до хлоратної(VII), а окисна активність, навпаки, збільшується від хлоратної до гіпохлоритної:



Бінарні сполуки бромю з киснем Br_2O , BrO_2 , BrO_3 дуже нестійкі. З оксигенвмісних кислот бромю відомі HBrO , HBrO_2 , HBrO_3 та HBrO_4 . Ці кислоти та їх солі утворюються переважно аналогічно відповідним сполукам хлору, але характеризуються меншою стійкістю.

Найбільш вивченими сполуками йоду з киснем є оксид I_2O_5 і кисневмісні кислоти HIO , HIO_3 та HIO_4 .

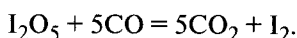
Йодатна(I) кислота HIO утворюється під час взаємодії йоду з водою і може існувати лише в розведених розчинах. Ця кислота та її солі — *йодати(I)*, або *гіпойодити*, — виявляють окисні властивості.

Йодатну(V) кислоту HIO_3 добувають окисненням елементарного йоду концентрованою нітратною кислотою:

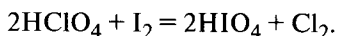


За звичайних умов йодатна(V) кислота — це безбарвні кристали з температурою топлення 110°C . Солі йодатної(V) кислоти (йодати) у хімічному аналізі використовують як окисники.

Йод(V) оксид I_2O_5 утворюється після нагрівання до 120°C йодатної(V) кислоти. За звичайних умов I_2O_5 — це білі кристали, що розкладаються на йод і кисень за температури 300°C . Оксид йоду(V) — сильний окисник. Він окиснює CO до CO_2 , який використовують у газовому аналізі для визначення карбон(II) оксиду:



Йодатна, або перйодатна, кислота HIO_4 утворюється за дії хлоратної кислоти на йод:



За звичайних умов йодатна кислота — це білі кристали. Взаємодіючи з водою, вони утворюють сполуки загального складу $(\text{HIO}_4)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, в яких атоми гідрогену води здатні заміщуватися на метал, тому такі сполуки розглядають як складні кислоти: HIO_4 ($n = 1, m = 0$), H_3IO_5 ($n = 1, m = 1$), H_5IO_6 ($n = 1, m = 2$). Добуто деякі солі цих кислот — AgIO_4 , Ag_3IO_5 , Ag_5IO_6 . Солі йодатних кислот — йодати(VII), або *перйодати*, зазвичай погано розчинні у воді. Добувають перйодати за дії хлору на лужні розчини йодатів(V) або електролізом цих розчинів.

Біологічна функція і токсична дія галогенів та їхніх сполук. В організмі людини сполуки флуору переважно входять до складу кісток та емалі зубів. Недостатня або надмірна кількість флуору в питній воді (норма — близько 1 мг/л) призводить до різних захворювань зубів: карієс за нестачі флуору ($C_F < 1$ мг/л) та руйнування емалі за його надлишку ($C_F > 1,2$ мг/л). Флуор — токсичний, максимально допустима концентрація його в повітрі становить близько $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Він шкідливо впливає на слизову оболонку верхніх дихальних шляхів, на легені, центральну нервову систему та інші органи (серце, очі). Шкідливо впливають на організм людини флуороводень і флуороводнева кислота. Потрапляючи на шкіру, концентрована флуороводнева кислота спричинює тяжкі опіки, які перетворюються на виразки. Максимально допустима концентрація зв'язаного флуору в повітрі — 0,0005 мг/л. Флуор пригнічує метаболізм йоду і може спричинити зоб.

Флуорид натрію є добрим дезінфікуючим засобом, тому його іноді застосовують у пивоварінні. У вигляді флуороглюкози та деяких подібних сполук $^{18}_9\text{F}$ використовують у діагностиці функціонування різних органів методом ПЕТ (позитрон емісійної томографії), зокрема для вчасного виявлення онкологічних захворювань. Відомо, що невеликі кількості флуоридів додають до зубних паст для укріплення зубної емалі. Флуоровмісні препарати застосовують для лікування гіпофторозу, випускають у вигляді пігулок, лікувальних плівок та лаків для зубів, використовують як наркотичні засоби, кровозамінники тощо. Радіоактивні ізотопи флуору застосовують у медикобіологічних дослідженнях, флуороурацил — як протираковий препарат, деякі флуороорганічні похідні як медпрепарати.

Сполуки флуору надходять в організм з їжею і водою. Багато флуору міститься в рисі, яловичині, яйцях, молоці, цибулі, шпинаті, яблуках та інших продуктах. Особливо багаті на флуор чай (100 мкг/г) і морська риба (5—10 мкг/г). Вміст флуору в тілі дорослої людини становить близько 2,5 г, а середньодобове надходження флуору з їжею — близько 1,2 мг.

Флуор життєво необхідний для нормального росту й розвитку. В організмі флуор бере участь у багатьох важливих біохімічних реакціях — активує аденілатциклазу, інгібує ліпази, естеразу, лактатдегідрогенази та ін. Мінімальна токсична доза для людини близько 20 мг, а середня летальна доза — 2 г.

Масова частка хлору в організмі людини становить близько 0,25 %. Із сполук хлору натрій хлорид і хлороводнева кислота мають велике значення в житті людини. Перебуваючи поза клітинами, натрій хлорид підтримує сталий осмотичний тиск крові й тканинних рідин. Щодня з їжею людина споживає 5—10 г NaCl.

Вільний хлор дуже токсичний, максимально допустима концентрація його в атмосфері виробничих приміщень становить 0,001 мг/л. Вдихання повітря, що містить навіть невеликі домішки хлору, зумовлює запалення дихальних шляхів та кашель і може призвести до набряку легенів. Хлороводень також отруйний для організму людини. Хоча невелика кількість хлороводневої кислоти (близько 0,3 % або 0,1 М розчин) міститься в

шлунковому соку і відіграє важливу роль у процесі травлення, а також знищує різні гнилісні та інші хвороботворні бактерії, що потрапляють у шлунок.

Фізіологічну роль бромю вивчено мало. До організму людини він потрапляє з рослинною їжею переважно із зерновими, горіхами та рибою. Добове надходження цього біоелемента в організм людини становить близько 6 мг. Сполуки бромю містяться в організмі тварин і людини в крові (до 10 мг/л), у надниркових і підшлунковій залозах, кістковій і м'язовій тканинах. Найвища концентрація бромю в нирках, гіпофізі, щитоподібній залозі. В організмі дорослої людини міститься близько 250 мг бромю.

Натрій бромід бере участь в активації пепсину, активізує деякі ферменти, зокрема ліпази й амілази підшлункової залози, які беруть участь у перетравлюванні жирів і вуглеводів.

Йони Br^- пригнічують діяльність щитоподібної залози, будучи антагоністами йодидів, і при хронічній дії уповільнюють їх засвоєння. Броміди беруть участь у регуляції центральної нервової системи, підсилюючи процеси гальмування. Мінімальна токсична доза для людини становить близько 3 г, а середня летальна доза — 35 г. Дефіцит аніона броміду зумовлює погіршення росту, зменшення кількості гемоглобіну в крові, скорочення тривалості життя та безсоння.

Вільний бром — дуже отруйна речовина, яка у разі потрапляння на шкіру спричинює погано загоювані виразки, а пара бромю — емфізему легень і тяжкі стани загальноного отруєння.

У медицині широко застосовують лікарські засоби, які містять сполуки бромю, зокрема натрій бромід та комплексні препарати, що мають виражену седативну, снодійну і протисудомну дію. Йодобромні ванни використовують у фізіотерапії, а броміди — для лікування істерії та неврастенії.

Йод є життєво важливим елементом і постійною складовою живих організмів. Морські водорості здатні накопичувати йод із морської води. Аналогічно діють і тваринні організми, вилучаючи йод із води та їжі. Йод накопичується в щитоподібній залозі, де входить до складу білка тиреоглобуліну. В організмі людини йод переважно міститься в щитоподібній і надниркових залозах. Сполуки йоду визначають загальний темп процесів життєдіяльності та розвитку організмів. Нестача йоду може спричинити захворювання — кретинізм чи зоб. Вважають, що оптимальна інтенсивність надходження йоду в організм становить 130 мкг за день. Дефіцит йоду може розвинути при надходженні цього елемента в організм у кількості менш ніж 10 мкг за день. Основними джерелами йоду для організму людини є морепродукти, а також йодофори і йодована сіль, які застосовують у харчовій промисловості. Вміст йоду в харчових продуктах і питній воді значно варіюється. Кількість йоду в фруктах і овочах залежить від складу ґрунту і добрив, а також від того, яку обробку пройшли ці продукти. Найбагатіші на йод такі морепродукти, як тріска, червоні й бурі водорості, пікша, палтус, оселедці, сардини, креветки. Отже, йод надходить в організм з продуктами рослинного й тваринного походження та водою. Всмоктується йод переважно у верхньому відділі травного каналу. Вживання натуральних продуктів не спричинює побічних ефектів, навіть за надлишкового вмісту в них йоду. В нормі в організмі людини міститься 15–25 мг йоду, зокрема половина цієї кількості міститься в щитоподібній залозі, в якій концентрація йоду становить близько 12 мг/г, тоді як у печінці — 0,2 мкг/г, а в інших тканинах і органах не перевищує 0,1 мкг/г.

Йод має високу фізіологічну активність і є обов'язковим структурним компонентом тиреотропного гормону й тиреоїдних гормонів щитоподібної залози. В організмі йод бере участь у регуляції швидкості біохімічних реакцій, обміну енергії, температури тіла, білкового, жирового, водно-електролітного та вітамінного обмінів. Він — важлива складова регуляції диференціювання тканин, процесів росту й розвитку організму, зокрема нервово-психічного.

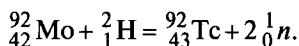
Йодні препарати застосовували здавна. Так, за 3000 років до н. е. в стародавньому Китаї спалені морські водорості використовували для лікування зобу (захворювання щитоподібної залози, зумовлене дефіцитом йоду). У Греції дві з половиною тисячі років тому Гіппократ прописував пацієнтам ідентичний засіб. Було встановлено, що недостатній для людини вміст йоду в їжі та воді є причиною йододефіцитних захворювань.

З медичною метою йод використовують у лікарських препаратах, які застосовують, зокрема, при захворюваннях щитоподібної залози. Розчини йоду в спирті або водному розчині калій йодиду, розчину Люголя використовують для знезаражування, радіоактивний йод — для діагностики захворювань щитоподібної залози, деякі препарати йоду — як рентгеноконтрастні речовини під час дослідження судин і серця, печінки і жовчного міхура.

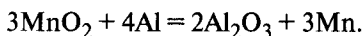
§ 102. ПІДГРУПА МАНГАНУ (*d*-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До підгрупи Мангану належать Манган Mn, Технецій Tc і Реній Re, Борій Bh. Манган — досить поширений у природі елемент (масова частка 0,1 %), Реній — малопоширений (масова частка $7 \cdot 10^{-8}$ %) і розсіяний. Технецій — радіоактивний елемент, у природних мінералах майже не трапляється. Борій — штучний елемент. Природний манган має один стабільний нуклід $^{55}_{25}\text{Mn}$, реній — два нукліди: $^{185}_{75}\text{Re}$ (37,07 %) і слаборадіоактивний $^{187}_{75}\text{Re}$ (62,93 %). Для технецію відомі ізотопи з масовими числами 92—108, із яких найбільш стабільним є нуклід $^{99}_{43}\text{Tc}$ з періодом напіврозпаду $2 \cdot 10^5$ років.

Існування та основні властивості технецію ще передбачив Д. І. Менделєєв. Проте перший радіоактивний ізотоп був добутий лише у 1937 р. К. Пер'є і Е. Сегре під час опромінення молібдену ядрами дейтерію:



Найпоширенішим мінералом мангану є піролюзит MnO_2 , з якого манган добувають відновленням вуглецем, силіцієм або алюмінієм:



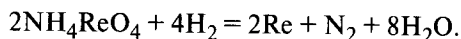
Важливими мінералами мангану є також гаусманіт Mn_3O_4 , брауніт Mn_2O_3 , манганіт MnOOH тощо.

Велику кількість мангану добувають у вигляді його стопу (сплаву) із залізом — феромангану, який містить 60—90 % мангану. Фероманган добувають відновленням суміші оксидів металів коксом у доменних печах. Досить чистий манган отримують унаслідок електролізу водних розчинів манган(II) сульфату.

Відносно великі кількості технецію утворюються у процесі поділу ядер урану. Металічний технецій добувають електролізом розчинів його сульфатів, відновленням сульфідів Tc_2S_7 (1100 °C) або сполуки NH_4TcO_4 (за температури 500—600 °C) воднем.

Родовищ ренію у природі немає, він існує як домішка в манганових і молібденових рудах. Найбагатші на реній молібденіти. Відповідною оброб-

кою пилу із газоочисних камер молібденових заводів перетворюють Re_2O_7 на KReO_4 або NH_4ReO_4 , які потім відновлюють воднем за температури 1000°C :



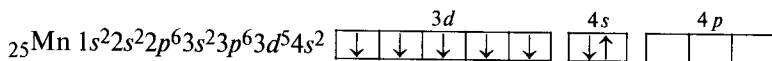
У вигляді порошоків елементи підгрупи Мангану — метали сірого кольору. У компактному стані манган — досить крихкий метал сріблясто-білого кольору; технецій — метал сріблясто-коричневого кольору, який тьмяніє на вологому повітрі; реній — метал світло-сірого кольору, пластичний, стійкий проти дії різних реагентів за високої температури. Всі метали підгрупи Мангану досить тугоплавкі (табл. 27).

Манган (фероманган) використовують у металургійній промисловості для виплавляння сталей, з яких виготовляють танкову броню, стрілки для залізниць тощо. Введення мангану в сталь сприяє її десульфуризації.

Технецій застосовують для пасивування чорних металів, як конструкційний матеріал у реакторобудуванні, як компонент каталізаторів, нуклід $^{99}_{43}\text{Tc}$ входить до складу більше, ніж 30 радіофармацевтичних препаратів для зображення та функціональних досліджень мозку, серця, щитоподібної залози, легень та інших найважливіших органів, а також використовують для діагностики пухлин головного мозку тощо.

Реній використовують у виробництві лічильних машин, телевізійних осцилоекранів, радарних приладів; у вигляді стопу з вольфрамом — для виготовлення електроконтактів, термопар, електричних ламп, у вигляді стопу з танталом або молібденом — для добування жаростійких стопів. Водні розчини солей ренію використовують для електролітичного покриття деяких металів і стопів, що характеризуються високими антикорозійними властивостями. Деякі сполуки диренію(III) мають протипухлинну активність і їх застосовують для лікування онкологічних захворювань.

Хімічні властивості елементів підгрупи Мангану. На зовнішньому енергетичному рівні атоми мангану, технецію і ренію містять по два електрони ns^2 , а на передостанньому — тринадцять електронів $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^5$, наприклад:



Манган та його аналоги утворюють хімічні зв'язки з атомами інших елементів завдяки електронам ns^2 - і $(n-1)d^5$ -орбіталей. Для Мангану най-

Таблиця 27. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Мангану

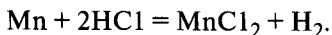
Хімічний елемент	Густина, г/см^3	Температура топлення, $^\circ\text{C}$	Радіус атома, нм	Радіус йона, нм	
				E^{2+}	E^{7+}
Манган	7,44	1245	0,130	0,081	0,060
Технецій	11,49	2200	0,136	—	0,070
Реній	21,03	3190	0,137	—	0,067

характерніші ступені окиснення 2+, 4+, 7+, для технецію — 4+, 7+, а для ренію — 7+. Така послідовність у стійкості сполук пояснюється тим, що зі збільшенням величини атомних радіусів у межах підгрупи Mn → Re збільшується відстань валентних електронів від ядра, а отже, і здатність віддавати електрони на утворення зв'язків. З іншого боку, близькість радіусів атомів технецію і ренію (внаслідок лантаноїдного стиснення) зумовлює подібність їх властивостей та деяку відмінність від мангану, який має менший атомний радіус (див. табл. 27). У сполуках манган може виявляти ступені окиснення: 0, 3+, 5+, 6+, а Реній і Технецій — 0, 3+, 4+, 5+, 6+.

Похідні ренію(VII) і технецію(VII) стійкіші, ніж сполуки мангану(VII). Тому похідні мангану(VII) є сильними окисниками, а в сполук технецію(VII) і ренію(VII) ця здатність виявляється слабше. Манган(II) утворює велику кількість сполук, тоді як для технецію і ренію важко добути сполуки, в яких вони виявляють нижчі ступені окиснення. Тому такі сполуки в окисно-відновних реакціях є енергійнішими відновниками порівняно зі сполуками мангану(II).

Для мангану найтипівіші координаційні числа 6 і 4; для технецію і ренію — 4, 6, 7, 8, 9. При цьому в кислому середовищі манган утворює катіонні координаційні сполуки Mn(II), а в лужному — аніонні Mn(VI).

Хімічна активність хімічних елементів від мангану до ренію зменшується. В електрохімічному ряду напруг манган стоїть між Mg і Zn, а технецій і реній — після водню. Тому Манган розчиняється в кислотах-неокисниках з витісненням водню та утворенням солей мангану(II):



Манган також взаємодіє з нітратною і концентрованою сульфатною кислотами:



Технецій і реній взаємодіють лише з кислотами-окисниками, утворюючи сполуки з вищим ступенем окиснення елементів:



За звичайних умов на повітрі компактний манган окиснюється з утворенням міцної оксидної плівки, яка захищає його від подальшого окиснення навіть під час нагрівання. У високодисперсному стані він окиснюється досить швидко. Компактний реній помітно не окиснюється, але під час нагрівання на повітрі до 300 °C утворює оксиди ReO₃, Re₂O₇. Технецій за звичайних умов окиснюється досить швидко, а під час нагрівання в атмосфері кисню утворює Tc₂O₇.

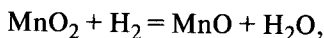
Елементи підгрупи Мангану активніше, ніж з киснем, взаємодіють з галогенами, утворюючи галогеніди. Манган утворює з галогенами сполуки MnHal₂, технецій — TcF₄, TcF₆, TcCl₆, а реній — ReCl₅, ReF₆. Із сульфуром манган утворює два сульфіди — MnS і MnS₂, а технецій і реній — ES₂

і E_2S_7 . Сполуки Tc_2S_7 і Re_2S_7 належать до тіоангідридів, добре розчиняються в лугах і сульфідах лужних металів, утворюючи тіосоли $MeES_4$. Під час нагрівання манган взаємодіє з бором, карбоном, фосфором, нітрогеном і силіцієм. Реній не взаємодіє з нітрогеном, карбоном, бромом, йодом, але утворює сполуки з силіцієм, бором, у великій кількості поглинає водень.

Як уже зазначалося, за хімічними властивостями технецій більше подібний до ренію, ніж до мангану, що пояснюється близькістю величин їхніх атомних і йонних радіусів.

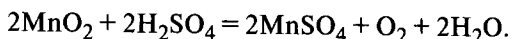
Сполуки мангану з киснем та їх похідні. Манган з киснем утворює оксиди: основні — MnO , Mn_2O_3 , кислотні — (MnO_3) , Mn_2O_7 та амфотерний — MnO_2 .

Манган(II) оксид MnO утворюється під час нагрівання піролюзиту в атмосфері водню або оксиду карбону(II) за температури 700—900 °С:



або під час розкладання MnC_2O_4 , $MnCO_3$ без доступу кисню, а $Mn(NO_3)_2$ в атмосфері водню за температури 300 °С.

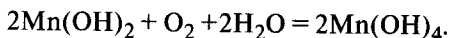
Манган(II) оксид — тверда речовина зеленого кольору, погано розчинна у воді, але добре — в кислотах. Солі мангану(II) утворюються під час взаємодії MnO_2 з кислотами:



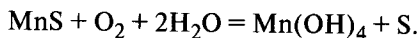
Більшість солей мангану(II) знаходиться в кристалічному стані ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ тощо), забарвлені в рожевий колір, добре розчинні у воді. Гідратований йон $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ має блідо-рожеве забарвлення, тому водні розчини солей $Mn(II)$ майже безбарвні. Сполуки мангану(II) найстійкіші в кислому середовищі, в лужному — легко окиснюються.

Для мангану(II) відомі амоніакати ($[Mn(NH_3)_6]Cl_2$, $[Mn(NH_3)_6](ClO_4)_2$), які у водному розчині легко розкладаються водою, ціаніди ($K_4[Mn(CN)_6]$) тощо.

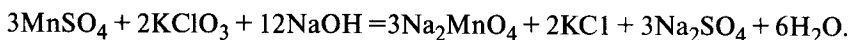
Якщо подіяти на розчини солей мангану(II) лугом, то утворюється основа $Mn(OH)_2$ (речовина майже білого кольору, погано розчинна у воді), яка на повітрі досить легко окиснюється до $Mn(OH)_4$:



Манган гідроксид $Mn(OH)_2$ під час взаємодії з кислотами утворює відповідні солі. До погано розчинних солей належать карбонат, фосфат, флуорид і сульфід. Останній після утворення у водному розчині дуже легко окиснюється киснем повітря:



Сильними окисниками сполуки мангану(II) окиснюються до похідних Mn(VI) або Mn(VII), наприклад:



Манган(III) оксид Mn_2O_3 добувають нагріванням на повітрі піролюзиту до 800°C :



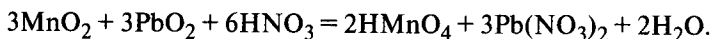
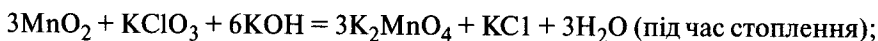
Оснóвний оксид Mn_2O_3 — тверда речовина чорного кольору, погано розчинна у воді та кислотах. При взаємодії оксиду мангану(III) з концентрованою сульфатною кислотою утворюється зелена сіль $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ або коричневатата $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_3$ погано розчинний у воді, виявляє слабкі оснóвні властивості. Солі Мангану(III) зазвичай нестійкі.

Сполука Mn_2O_3 має дві форми. Перша форма, як було показано вище, утворюється під час нагрівання піролюзиту і відповідає мангану зі ступенем окиснення $3+$, а друга — під час нагрівання MnO на повітрі, містить манган із різними ступенями окиснення, тому її можна розглядати як метаманганат(IV) мангану(II) MnMnO_3 .

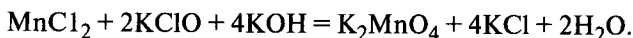
Манган(IV) оксид MnO_2 — тверда речовина чорного кольору, не розчинна у воді, досить інертна — без нагрівання досить стійка проти дії більшості кислот. Оснóвні й кислотні властивості MnO_2 слабо виражені, тому солі мангану(IV) у водному розчині гідролізують. Солі, що відповідають кислотній функції MnO_2 , називають *манганітами*. Мінерал гаусманіт Mn_3O_4 можна розглядати як ортоманганіт мангану(II) Mn_2MnO_4 . Із солей, що відповідають оснóвній функції MnO_2 , найбільше вивчена сполука $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$. Манган тетрахлорид утворюється як проміжний продукт під час взаємодії MnO_2 з хлороводною кислотою:



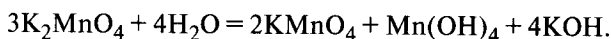
Амфотерний гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ — речовина темно-бурого кольору, у воді майже не розчиняється, під час нагрівання легко перетворюється на MnO_2 . Зі сполук мангану(IV) практичне значення має MnO_2 , який використовують для добування мангану, а в техніці та лабораторній практиці як сильний окисник. При взаємодії сполук мангану(IV) з більш сильними окисниками утворюються похідні Mn(VI) або Mn(VII), наприклад:



Манган(VI) оксид MnO_3 , а також його гідрат H_2MnO_4 у вільному стані не добуто внаслідок їх нестабільності. Солі мангану(VI) — *манганати* — добувають нагріванням сполук Mn(II) і Mn(IV) в лужному середовищі за наявності окисників:

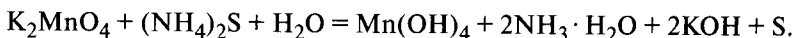
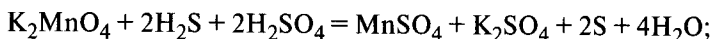


Манганати(VI) — речовини, забарвлені в темно-зелений колір, зумовлений йонами MnO_4^{2-} . Манганати стійкі лише в лужному середовищі, а в нейтральному — малостійкі й перетворюються на сполуки Mn(IV) і Mn(VII):



Манганати калію і натрію добре розчинні, а лужноземельних металів — погано розчинні у воді.

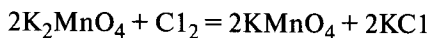
Манганати — сильні окисники і досить легко відновлюються в кислому середовищі до сполук мангану(II), а в нейтральному — до $\text{Mn}(\text{OH})_4$:



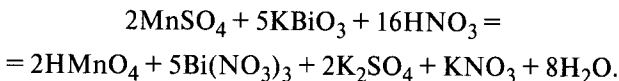
Під дією сильних окисників сполуки мангану(VI) окиснюються до сполук мангану(VII).

Манган(VII) оксид Mn_2O_7 кислотний, якому відповідає кислота HMnO_4 . За звичайних умов — це зелено-чорна оліїста рідина, яку добувають, діючи холодною 90 %-ю сульфатною кислотою на манганати(VII) (перманганати). Речовина нестійка і розкладається з вибухом на MnO_2 і кисень.

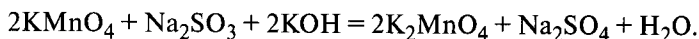
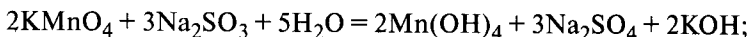
Манганатна кислота HMnO_4 відома лише в розчині, а її солі — *манганати (перманганати)* — можна добути окисненням манганатів(VI) в лужному середовищі, наприклад хлором:



або іншими окисниками сполук мангану з нижчими ступенями окиснення:

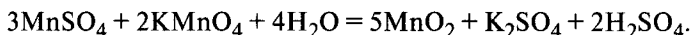


Перманганати мають характерне фіалково-червоне забарвлення, зумовлене наявністю йонів MnO_4^- , стійкі у водних розчинах і є сильними окисниками. Залежно від pH розчину відновлення перманганатів може відбуватися з утворенням різних кінцевих продуктів: у кислому середовищі — з утворенням сполук мангану(II), в нейтральному — $\text{Mn}(\text{OH})_4$, а в сильнолужному — нестійких манганатів(VI):



Оскільки манганат K_2MnO_4 виявляє властивості окисника, за наявності достатньої кількості відновника Na_2SO_3 він реагує з ним, перетворюючись

на продукти з низькими ступенями окиснення мангану, переважно $Mn(OH)_4$. Для хімії мангану цікаві реакції, що відбуваються в нейтральному середовищі між його сполуками з різними ступенями окиснення, наприклад:



З похідних мангану(VII) практичне значення має калій перманганат, який використовують як сильний окисник, а також для добування кисню в лабораторії:



Водні розчини калій перманганату (близько 4 %) застосовують для дезінфекції ран, полоскання горла, при опіках.

Сполуки $Mn(II)$, $Mn(III)$ і $Mn(IV)$ в лужному середовищі за наявності окисників утворюють сполуки мангану(VI), які легко окиснити до похідних $Mn(VII)$. Сполуки $Mn(VII)$, $Mn(VI)$ і $Mn(IV)$ відновлюються за наявності відновників у кислому середовищі до солей $Mn(II)$. Солі $Mn(VII)$ і $Mn(VI)$ в нейтральному середовищі відновлюються до $Mn(OH)_4$, а в лужному — перманганати відновлюються до манганатів(VI). Здатність сполук мангану бути в ролі окисників можна проілюструвати значеннями окисно-відновних потенціалів відповідних реакцій (табл. 28).

Із даних таблиці випливає, що манган(VII) в кислому середовищі є сильним окисником і енергійно приєднує електрони (рівняння 1). Більш слабкіші властивості окисника він виявляє в нейтральному і лужному середовищах (рівняння 2; 3). Манганати(VI) менш активні окисники, ніж перманганати (рівняння 4). Оксид мангану(IV) в кислому середовищі — досить сильний окисник (рівняння 5) (див. табл. 28).

Біологічна функція мангану. Манган відіграє важливу роль у житті рослинних і тваринних організмів. В організмі людини манган міститься в серці, печінці, нирках та інших органах, відіграючи важливу роль у кровотворенні й рості. Добова потреба в мангані для дорослої людини становить 5 мг. Більші дози сполук мангану діють як дуже сильна отрута, що зумовлює анемію, розлад нервової системи, і можуть навіть приз-

Таблиця 28. Значення окисно-відновних потенціалів для деяких напівреакцій мангану

Номер реакції	Рівняння реакції	E, В
1	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
2	$MnO_4^- + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Mn(OH)_4 + 4OH^-$	+0,57
3	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ (лужне середовище)	+0,54
4	$MnO_4^{2-} + 4H_2O + 2e \rightleftharpoons Mn(OH)_4 + 4OH^-$	+0,71
5	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,28

вести до смерті. Манган накопичується у волоссі, що дає змогу діагностувати отруєння за вмістом у ньому цього металу.

Встановлено, що мікродобрива мангану сприятливо впливають на ріст, урожайність і якість зернових, овочевих, технічних та інших культур. Під впливом сполук мангану посилюються фотосинтез, окисні процеси, синтез хлорофілу. Як нестача, так і надлишок мангану в рослинах пригнічують їх розвиток. Манган — один із найважливіших у складі рослин, крім хлорофілу, учасників процесу фотосинтезу. Саме редокс-пара $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ відповідає за каталітичне перетворення вуглекислого газу й води на вуглеводи з виділенням кисню, тоді як хлорофіл лише поглинає і перетворює енергію світла, що забезпечує енергетичні потреби цієї реакції.

Манган — важливий елемент для організму людини і тварин. Сполуки мангану переважно надходять до організму з їжею. Багато мангану міститься в житньому хлібі, пшеничних і рисових висівках, сої, горосі, картоплі, буряку, помідорах, чорниці та деяких лікарських рослинах — триліснику, перстачі, евкаліпті. Всмоктування мангану відбувається в тонкій кишці. В значній кількості він міститься в печінці, трубчастих кістках, підшлунковій залозі й нирках. Манган належить до надзвичайно важливих біоелементів (мікроелементів) і є компонентом багатьох ферментів, виконуючи в організмі численні функції. Зокрема, манган бере участь у синтезі й обміні нейромедіаторів у нервовій системі; перешкоджає пероксидному окисненню, стабілізує структуру клітинних мембран; забезпечує нормальне функціонування м'язової тканини та розвиток сполучної тканини, хрящів і кісток; бере участь в обміні гормонів щитоподібної залози (тироксин); підвищує інтенсивність утилізації жирів; протидіє жировій дегенерації печінки; сприяє повноцінній репродуктивній функції; необхідний для нормального росту й розвитку організму.

Дефіцит мангану, що виникає у разі засвоєння менш ніж 1 мг за добу, — одне з поширених відхилень у біоелементному обміні. Це пов'язано з підвищеним психоемоційним навантаженням внаслідок посиленого «витрачання» мангану для забезпечення основних нейрохімічних процесів у центральній нервовій системі. Нестача мангану негативно позначається на стабільності мембран нервових клітин і нервової системи загалом, на функціях мозку та інших органів і систем зокрема. За недостатнього вмісту мангану спостерігаються стомлюваність, слабкість, запаморочення, погані настрої, погіршення процесів мислення, зниження пам'яті; порушення скоротливої функції м'язів, болі в м'язах, рухові розлади; дегенеративні зміни суглобів, схильність до розтягів і вивихів, зниження рівня холестерину в крові, порушення толерантності до глюкози, наростання надлишкової ваги, ожиріння; розлади імунітету, алергічні реакції, ризик онкологічних захворювань; передчасне старіння; безпліддя; затримка розвитку в дітей.

За надлишкового надходження мангану до організму, що відбувається у разі перевищення добової засвоюваної кількості понад 40 мг, спостерігаються млявість, стомлюваність, сонливість, загальмованість, погіршення пам'яті, депресія; сповільненість і скутість рухів, розлади ходи, зниження м'язового тону, атрофія м'язів; можлива стимуляція розвитку паркінсонізму та енцефалопатії.

Однак найчастіше трапляються захворювання, зумовлені дефіцитом мікроелемента. У разі недостатнього надходження мангану в організм у раціоні потрібно збільшити кількість продуктів з підвищеним його вмістом, зокрема гороху, неполірованого рису, гречки, сої, буряка, картоплі, горіхів, бананів, чорниці, агрусу, суниці, малини, смородини та зеленого чаю. Продукти тваринного походження на манган зазвичай бідні.

Калій перманганат широко застосовують у медицині як антисептичний засіб у вигляді водних розчинів для полоскання, спринцювання, змазування виразкових та опікових поверхонь, промивання сечового міхура і сечовивідних шляхів.

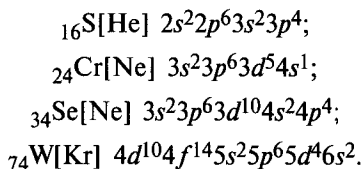
Запитання для самоконтролю

1. Які ступені окиснення та валентні стани характерні для галогенів? Чому флуор не виявляє позитивний ступінь окиснення?
2. Як реагують вільні галогени з водою? Які відбуваються при цьому процеси?
3. Як добувають галогенідні кислоти? Чому флуоридну кислоту не можна зберігати у скляному посуді?
4. Які типи сполук утворює хлор з позитивними ступенями окиснення?
5. Як змінюють окисно-відновні властивості та сила кислот у ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_4$?
6. Наведіть біологічні властивості сполук йоду.
7. У вигляді яких мінералів трапляються у природі манган, технецій і реній? Чому реній не утворює власних мінералів?
8. Які форми — катіонні чи аніонні — характерні для сполук Mn, Re у нижчих і вищих ступенях окиснення?
9. Характеризуйте окисно-відновні властивості сполук мангану(II) і мангану(VII). Наведіть приклади взаємодії MnO_2 як окисника та як відновника.

РОЗДІЛ 12 ЕЛЕМЕНТИ ШОСТОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика. До головної підгрупи шостої групи періодичної системи хімічних елементів (коротка форма) належать Оксиген, Сульфур, Селен, Телур і Полоній. Побічну підгрупу утворюють Хром, Молібден, Вольфрам, Сіборгій. Оскільки Оксиген, Сульфур, Селен і Телур входять до складу багатьох мінералів, їх називають *халькогенами* (творцями земної кори).

Атоми елементів шостої групи характеризуються різною будовою зовнішнього і передостаннього енергетичних рівнів, наприклад:



Із наведених прикладів видно, що елементи головної підгрупи на зовнішньому енергетичному рівні містять по шість електронів. До стійкої електронної конфігурації їм не вистачає по два електрони, тому вони утворюють сполуки, в яких виявляють ступінь окиснення 2–. Крім того, в процесі хімічних реакцій валентні зв'язки утворюють електрони $ns^2 np^4$ елементів підгрупи Сульфуру, виявляючи максимальний ступінь окиснення 6+.

Атоми елементів підгрупи Хрому мають на зовнішньому енергетичному рівні один (хром, молібден) та два (вольфрам) електрони і незакінче-

ний передостанній підрівень. Під час хімічних реакцій елементи підгрупи Хрому утворюють сполуки, виявляючи, як і елементи підгрупи Сульфур, максимальний ступінь окиснення 6+.

Отже, шоста група об'єднує елементи, які (крім Оксигену) виявляють однаковий максимальний ступінь окиснення 6+, відрізняючись за своїми властивостями: Оксиген, Сульфур, Селен, Телур — типові неметали, а Хром, Молибден, Вольфрам, Сіборгій виявляють металічні властивості.

Радіоактивний елемент Полоній Po було відкрито в 1898 р. П. Кюрі та М. Склодовською-Кюрі. Його назвали на честь батьківщини М. Склодовської-Кюрі Польщі. Відомі природні та штучні ізотопи, з яких у природі найчастіше трапляється нуклід ${}_{84}^{210}\text{Po}$. Масова частка Полонію в земній корі становить $2 \cdot 10^{-14} \%$. Нуклід ${}_{84}^{210}\text{Po}$ добувають під час опромінення металу бісмуту нейтронами та з відходів переробки уранових руд.

Полоній — м'який сріблясто-білий метал з густиною $9,4 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{топл}} = 254 \text{ }^\circ\text{C}$. За фізичними властивостями полоній подібний до бісмуту і плюмбуму. На повітрі він окиснюється, утворюючи сполуки, в яких виявляє ступені окиснення 2-, 2+, 4+, 6+, але найстійкішими є сполуки Po(IV). Полоній розчиняється в концентрованій нітратній (Po (NO₃)₄) і хлорводневій (PoCl₂) кислотах; Po(IV) утворює солі: Po(SO₄)₂ · nH₂O, PoCl₄, PoBr₄, Me'₂ [PoHal₆] тощо.

§ 103. ОКСИГЕН

Загальна характеристика. Оксиген — найпоширеніший у природі хімічний елемент. Його масова частка в земній корі становить 47,0 %, або 58,0 ат. %. Більша частина Оксигену в природі перебуває у зв'язаному стані переважно у вигляді оксидних неорганічних сполук Si, Al тощо. У вільному стані кисень є в повітрі (масова частка 23,1 %).

Завдяки тому, що більше половини атомів Землі становить Оксиген, він відіграє дуже важливу роль у природі. Хімічна активність Оксигену зумовила форми існування на Землі всіх інших елементів. Особлива біологічна роль кисню пов'язана з його здатністю підтримувати дихання всіх живих істот і розкладати продукти їх життєдіяльності під час процесів тління та окиснення.

Природний оксиген має три стабільних нукліди ${}_{8}^{16}\text{O}$ (99,76 %), ${}_{8}^{17}\text{O}$ (0,04 %), ${}_{8}^{18}\text{O}$ (0,20 %). Добуто також нестабільні радіоактивні нукліди ${}_{8}^{14}\text{O}$, ${}_{8}^{15}\text{O}$ і ${}_{8}^{19}\text{O}$.

Електронна конфігурація атома оксигену в незбудженому стані $1s^2 2s^2 2p^4$ характеризується наявністю двох неспарених електронів, які беруть участь у валентних зв'язках. Відповідно до електронної конфігурації оксиген може утворювати сполуки, в яких ступінь його окиснення становить 2-. Відомі також сполуки зі ступенем окиснення 2+ (OF₂), 1+ (O₂F₂) і 1- (H₂O₂).

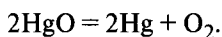
Добування і фізичні властивості кисню. Молекула кисню двоатомна. Схеми енергетичних рівнів і розподіл електронів по молекулярних орбіталях зображено на рис. 32.

Молекула кисню має два неспарених електрони, які зумовлюють парамагнітні властивості кисню. В рідкому і твердому станах кисень притягується магнітом. Зв'язок у молекулі O_2 подвійний. Враховуючи наявність неспарених електронів, будову молекул O_2 можна подати такою графічною формулою: $\cdot\overset{\cdot}{O}::\overset{\cdot}{O}\cdot$, де трьома крапками позначено трохелектронний зв'язок, кратність якого 0,5. Міжатомна відстань у молекулі O_2 становить 0,1207 нм. Молекула O_2 досить стійка: енергія її дисоціації $E_{\text{дис}} = 494$ кДж/моль; розкладання O_2 на атоми стає помітним лише за температури, вищої за 2000°C .

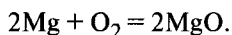
Кисень — безбарвний газ, який не має запаху й смаку. В рідкому стані — це біло-блакитна рідина ($\rho = 1,13$ г/см³), має досить низькі температури топлення ($t_{\text{топл}} = -219^\circ\text{C}$) і кипіння ($t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$). Критична температура, тобто температура, вище за яку ні за яких умов кисень не можна перевести у рідкий стан, становить -118°C . Кисень належить до газів середньої густини: за нормальних умов маса 1 л кисню становить 1,429 г. Розчинність кисню у воді невелика: за температури 0°C в 100 об'ємах H_2O розчиняється лише 5 об'ємів O_2 . Проте навіть такої кількості кисню досить для підтримання життєдіяльності всіх організмів у воді.

У промисловості кисень добувають зрідженням повітря з наступною багатостадійною перегонкою. При цьому кисень добувають у рідкому стані, а азот — у газуватому. Кисень можна добути також як побічний продукт під час електролізу води.

У лабораторії для добування кисню використовують методи, які ґрунтуються на розкладанні багатих на кисень сполук. Основними з них є термічне розкладання солей, оксидів і пероксидів, наприклад калій перманганату, бертолетової солі, ртуті(II) оксиду:



Хімічні властивості кисню. Кисень, який має велику спорідненість до електрона, належить до найсильніших окисників. Він безпосередньо взаємодіє з багатьма елементами, зокрема при нагріванні, з утворенням оксидів, в яких ступінь його окиснення дорівнює 2—. За звичайних умов кисень не взаємодіє з благородними газами, азотом, йодом, бромом, хлором і флуором. Із більшістю металів він взаємодіє безпосередньо. Активні метали (Mg, Na, Ba, K тощо) у кисні горять:



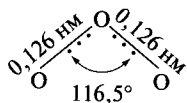
Безпосередньо з киснем не взаємодіють лише благородні метали (Au, Pt, Іг тощо), але оксиди цих металів відомі; їх добувають непрямими методами. Як окисник кисень реагує з багатьма неорганічними та органічними сполуками. Більшість таких реакцій окиснення супроводжується згорянням і виділенням значної кількості теплоти. Так, горіння нафти, вугілля і природного газу є основним енергетичним джерелом людства.

Застосування і біологічна роль кисню. У промисловості кисень застосовують для інтенсифікації металургійних процесів під час виплавляння чавуну і сталі. Кисень використовують у хімічній промисловості як окисник для добування нітратної кислоти, SO_3 тощо. Суміші рідкого кисню або повітря з твердими горючими речовинами називають *оксиліквітами*. Вони мають дуже сильні вибухові властивості, тому їх широко застосовують для підривних робіт. Рідкий кисень — основний окисник ракетного палива. Разом з такими речовинами, як рідкий водень, амоніак, гідразин, метилгідразин, кисень є основою рідкого ракетного палива.

Особливо важливу роль відіграє кисень у біологічних процесах. У клітинах живих організмів (рослин і тварин) за участю кисню відбуваються процеси окиснення вуглеводів, жирів тощо. Ці процеси — основне джерело енергії, потрібної живим організмам для їх життєдіяльності. Біологічне використання кисню живими організмами пов'язане з процесами дихання. Велике значення мають також процеси гниття (окиснення органічних речовин), в яких бере участь кисень. Такі процеси, як окиснення харчових продуктів під час їх зберігання або тління дерева, є небажаними, і навіпаки, окиснення продуктів життєдіяльності і розкладання решток відмерлих рослин і тварин приносить значну користь.

§ 104. ОЗОН

Озон O_3 — друга алотропна видозміна Оксигену, молекули якої містять три атоми Оксигену. Молекула озону O_3 діамагнітна і має кутову будову:



Міжатомна відстань $\text{O}-\text{O}$ в озоні дорівнює 0,126 нм, що більше, ніж довжина подвійного зв'язку в молекулі O_2 , і менше, ніж довжина одинарного зв'язку ($r_{\text{O}-\text{O}} = 0,149$ нм). Отже, кратність зв'язку в молекулі O_3 становить 1,5.

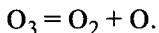
Озон — газ блакитного кольору, має характерний у малих концентраціях приємний (запах свіжого повітря), а за підвищених — різкий запах, який нагадує запах хлору. В рідкому стані озон — інтенсивно-синя рідина, а в твердому — це фіолетові, майже чорні кристали. Озон має досить низькі температури кипіння ($t_{\text{кип}} = -111,9^\circ\text{C}$) і топлення ($t_{\text{топл}} = -192^\circ\text{C}$), добре

розчиняється у воді (в 100 об'ємах розчиняється 45 об'ємів O_3 за температури $20\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску $101,3\text{ кПа}$).

У природі озон утворюється з кисню повітря під час грози завдяки електричним розрядам, а також в атмосфері на висоті $10\text{--}30\text{ км}$ під дією ультрафіолетового випромінювання. Озоновий шар має велике значення для розвитку життя на Землі. Вбираючи ультрафіолетові промені, він захищає живі істоти від згубної дії жорсткого випромінювання. Озон утворюється під час процесів, які супроводжуються виділенням атомарного кисню, наприклад під час повільного окиснення деяких органічних речовин (смоли хвойних дерев), розкладання пероксидів, окиснення нітроген оксиду, білого фосфору, при дії на молекулярний кисень електричного розряду, жорсткого випромінювання тощо.

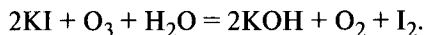
У лабораторних умовах озон добувають в озонаторах унаслідок дії тихого електричного розряду на повітря або кисень. При цьому утворюється озоноване повітря або кисень, що містить до 10% озону.

Озон — екзотермічна речовина, яка легко розкладається з утворенням атомарного кисню:



За звичайних умов озон розкладається повільно і може зберігатися три-чотири години, зокрема у вигляді озонованого повітря (до 8%). Рідкий і твердий та концентрований газуватий озон — вибухонебезпечні.

Озон — хімічно активна речовина. Він сильніший окисник, ніж кисень. Наприклад, кисень не реагує з калій йодидом, тоді як озон окиснює його до вільного йоду:



Цю реакцію використовують для виявлення озону. На відміну від кисню озон окиснює металічне срібло, ртуть та інші хімічно малоактивні речовини. Озон добре окиснює різні органічні сполуки, наприклад гуму і каучук. Так, тонкий струмінь озону розрізає гумові вироби. Озон — дуже отруйна речовина. Об'ємна частка озону понад $10^{-8}\%$ спричинює сильне подразнення дихальних шляхів. Дія озону на живі організми аналогічна дії радіоактивного випромінювання. Завдяки високій окисній здатності озон використовують для дезінфекції питної води і повітря. Однак невеликі концентрації озону можуть позитивно впливати на організм людини. На цьому явищі ґрунтується метод озонотерапії.

§ 105. ПОВІТРЯ

Повітря утворює земну атмосферу, яка завдяки кисню забезпечує життєдіяльність рослин і тварин та захищає живі організми від дії ультрафіолетового та інших видів короткохвильового випромінювання.

Крім кисню ($20,93\%$) до складу повітря входять азот ($78,09\%$), благородні гази ($0,93\%$) і водень ($5 \cdot 10^{-5}\%$). Ці компоненти належать до сталих

складових повітря, оскільки вміст їх у різних місцях атмосфери однаковий. До змінних складових повітря належать вуглекислий газ (0,03 %), водяна пара та домішки твердих речовин (пилу).

Незважаючи на те що повітря є складною сумішшю газів, воно поводить себе як однорідний газ. За нормальних умов маса 1 дм³ повітря становить 1,293 г, а його молекулярна маса дорівнює 29. За низьких температур повітря переходить у рідкий стан. Рідке повітря — це безбарвна прозора рідина, яка кипить за температури —190 °С. Оскільки азот кипить за нижчої температури, ніж кисень, то у разі поступового випаровування відбувається збагачення рідкого повітря киснем. Саме тому рідке повітря містить близько 50 % кисню. Завдяки високій концентрації кисню рідке повітря є окисником. Горючі речовини в ньому добре горять або навіть вибухають.

§ 106. ПІДГРУПА СУЛЬФУРУ (p-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До підгрупи Сульфуру належать Сульфур, Селен і Телур. Сульфур є досить поширеним елементом у природі; масова частка його в земній корі становить $4,7 \cdot 10^{-2}$ %. Селен і Телур менш поширені, ніж Сульфур і, крім того, вони розсіяні; їх масова частка в земній корі відповідно дорівнює $5 \cdot 10^{-6}$ і $1 \cdot 10^{-7}$ %. Природна сірка має чотири, селен — шість, телур — вісім стабільних ізотопів, з яких найбільш поширені такі нукліди: $^{32}_{16}\text{S}$ (95,0 %), $^{78}_{34}\text{Se}$ (23,52 %), $^{80}_{34}\text{Se}$ (49,82 %), $^{128}_{52}\text{Te}$ (31,79 %), $^{130}_{52}\text{Te}$ (34,48 %).

У природі Сульфур трапляється у вигляді простої речовини сірки (самородному стані) та у вигляді різних мінералів, з яких найважливішими є сульфіді і сульфати. Із сульфідів практичне значення мають мінерали пірит FeS_2 , сфалерит, вюрцит ZnS , галеніт PbS ; із сульфатів — ангідрит CaSO_4 , гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та ін. Крім того, сполуки Сульфуру містяться у вулканічних газах і водах деяких мінеральних джерел. Сульфур входить до складу білкових речовин, тобто міститься і в живих організмах.

У природі селен і телур найчастіше трапляються у вигляді селенідів і телуридів разом із сульфідами феруму, купруму, цинку, плюмбуму та у самородному стані разом із сіркою. Самостійні мінерали селен і телур утворюють рідко, особливо селен. Серед самостійних мінералів слід виокремити: берцеланіт — Cu_2Se , науманіт Ag_2Se , халькоменіт $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, керстеніт $\text{PbSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (селен), алтаїт PbTe , телуробісмутит Bi_2Te_3 , тетрадиміт $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (телур).

Елементарну сірку переважно добувають із самородних родовищ. Джерелом промислового добування селену і телуру є відходи (шлами), що утворюються під час електролітичного добування міді і містять також важкі й благородні метали. Крім того, селен і телур накопичуються у пилових камерах під час випалювання піриту FeS_2 та у шламах свинцевих камер виробництва сульфатної кислоти.

Таблиця 29. Деякі властивості елементів підгрупи Сульфуру

Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура топлення, °С	Радіус атома, нм	Радіус йона, нм	
				E ²⁻	E ⁶⁻
Сульфур	2,07	112,8	0,104	0,170	0,043
Селен	4,80	221,0	0,116	0,184	0,056
Телур	6,24	450,0	0,143	0,207	0,070

За звичайних умов сірка — жовта, крихка, досить легкоплавка кристалічна речовина, молекули якої складаються з восьми атомів (табл. 29). Сірка утворює кілька модифікацій. Залежно від просторового розміщення молекули сірки S₈ утворюють ромбічні (жовті) та моноклінні (блідо-жовті) кристали (рис. 74). Ромбічна сірка стійка за температур, нижчих ніж 95,5 °С, моноклінна сірка утворює голчасті кристали, стійкі за температур, вищих ніж 95,5 °С. Моноклінна сірка плавиться за температури 119,3 °С, а ромбічна — за температури 112,8 °С, утворюючи бурштинову рідину, яка за температури 160 °С стає червоно-брунатною. З підвищенням температури в'язкість розчину починає збільшуватися і досягає максимуму за температури 200 °С. Це пояснюється розривами кільцевих молекул S₈ та утворенням ланцюжків полімерних молекул з кількох сотень тисяч молекул. За подальшого нагрівання (понад 250 °С) ланцюжки руйнуються і рідина знову стає рухомою. За температури 444,6 °С сірка закипає. У парі сірки з підвищенням температури число атомів у молекулі поступово зменшується: 3S₈ ⇌ 4S₆ ⇌ 6S₄ ⇌ 12S₂ ⇌ 24S. За температури 800—1400 °С молекули сірки складаються з двох атомів, а при 1700 °С — з окремих атомів.

Якщо сірку нагріти до кипіння і вилити її в холодну воду, то вона перетворюється на м'яку гумоподібну коричневатую масу, яку можна витягувати у нитки. Таку модифікацію сірки називають *пластичною*, оскільки вона складається із зигзагоподібних ланцюжків S_∞ (де ∞ досягає кількох тисяч).

Сірка характеризується поганою тепло- та електропровідністю. У воді не розчиняється, найкращим її розчинником є карбон дисульфід.

Селен, як і сірка, також буває у вигляді кількох модифікацій. За поступового охолодження розплавленого селену утворюється сіра модифікація, яка кристалізується з утворенням гексагональної ґратки. Під час відновлення розчинів селенатної(IV) кислоти або за швидкого охолодження пари селену утворюється аморфний червоний селен, який при нагріванні переходить у гексагональну форму. Скло-

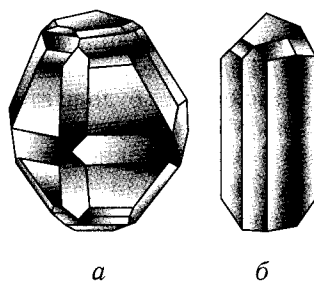


Рис. 74. Кристалічні форми сірки:
а — ромбічна; б — моноклінна

подібна червоно-коричнювата модифікація утворюється у разі швидкого охолодження розтопленого селену. Найстійкішим є сірий селен, кристали якого побудовані із зигзагоподібних ланцюжків Se_∞ . У парі селену за температури, вищої ніж 900°C , настає рівновага: $3\text{Se}_8 \rightleftharpoons 4\text{Se}_6 \rightleftharpoons 6\text{Se}_4 \rightleftharpoons 12\text{Se}_2$, а за температури понад $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ пара селену переважно складається з двохатомних молекул. Селен має вищу температуру топлення і густину, ніж сірка (див. табл. 29). Селен — типовий напівпровідник. Слабкий зв'язок зовнішніх електронів у кристалах селену зумовлює його фотопровідність, при освітленні електропровідність селену зростає в тисячу разів.

Компактний телур — тверда сріблясто-біла речовина з характерним металічним блиском, яка кристалізується з утворенням гексагональної ґратки. Він дуже крихкий, легко розтирається в порошок. При відновленні розчинів телуратної(IV) кислоти телур виділяється у вигляді аморфного коричнюватого осаду, який поступово переходить у кристалічний стан. За високих температур молекула пари телуру складається з двох атомів, а за більш низьких — спостерігається рівновага $6\text{Te}_4 \rightleftharpoons 4\text{Te}_6 \rightleftharpoons 3\text{Te}_8$. Фотопровідність телуру менше виражена, ніж селену. Телур — напівпровідник. У воді за звичайних умов телур не розчинний.

Елементи підгрупи Сульфуру широко застосовують на практиці. Значну кількість сірки використовують для виробництва сульфатної кислоти, боротьби зі шкідниками сільського господарства, для вулканізації гуми, в піротехніці, в медицині для добування деяких препаратів тощо. Селен і телур використовують у радіо- та електротехніці для виготовлення напівпровідникових матеріалів, фотоелементів, під час вулканізації гуми, як барвник у скляній і керамічній промисловості, як легуючу добавку для деяких металів в металургії. Селен застосовують також як каталізатор процесів гідрогенізації — дегідрогенізації.

Хімічні властивості елементів підгрупи Сульфуру. Атоми елементів підгрупи Сульфуру на зовнішньому енергетичному рівні містять по шість валентних електронів (ns^2np^4) і мають вакантні nd -підрівні. У незбудженому стані атоми мають по два неспарених електрони, при збудженні електрони np - і ns -підрівнів можуть розпаровуватися, утворюючи відповідно чотири і шість неспарених електронів.

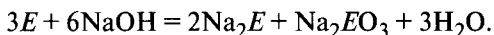
Виходячи з будови атомів, можна передбачити, що елементи підгрупи Сульфуру в сполуках виявляють ступені окиснення $2-, 2+, 4+, 6+$. У сполуках зі ступенем окиснення $6+$ атоми елементів набувають стійких електронних конфігурацій: $(n-1)s^2(n-1)p^6$ (Сульфур), $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ (селен, телур).

Сірка, селен і телур — типові неметали, але збільшення розмірів атомів у ряду S—Se—Te (див. табл. 30) супроводжується послабленням неметалічних властивостей цих елементів.

За звичайних умов у сухому повітрі сірка стійка і поступово окиснюється у вологому повітрі до сульфур(IV) оксиду. Селен і телур стійкі проти дії

атмосферних реагентів. Порошкоподібний аморфний телур реагує з водою за температури 100—160 °С з утворенням телур(IV) оксиду і виділенням водню.

Сірка та її аналоги розчиняються в кислотах-окисниках та царській воді*. Концентрована нітратна кислота окиснює сірку до сульфатної кислоти, селен — до селенатної(IV), телур — до телур(IV) оксиду. З гарячими розчинами лугів реагують усі елементи підгрупи з утворенням сполук із ступенями окиснення 2– і 4+ внаслідок диспропорціонування:



Найкраще з лугом реагує сірка, найгірше — телур, взаємодія якого з лугом посилюється за наявності окисників.

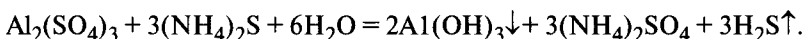
Хімічна активність простих речовин елементів підгрупи Сульфуру досить висока, зокрема при нагріванні. Вони взаємодіють з металами і неметалами. Сірка безпосередньо взаємодіє майже з усіма простими речовинами, крім азоту, йоду, платини та благородних газів. Селен безпосередньо не взаємодіє з йодом, а телур — з воднем, азотом і вуглецем.

Сполуки халькогенів з металами. Сірка, селен і телур досить легко взаємодіють з металами, утворюючи відповідно сульфіді, селеніді, телуриди на зразок $\text{Me}_2^I E$, $\text{Me}^{II} E$, $\text{Me}_2^{III} E_3$ і більш складні. За звичайних умов халькогени найлегше взаємодіють з лужними металами і ртуттю, а під час нагрівання — з лужноземельними та іншими металами. Халькогеніді також утворюються внаслідок дії на водні розчини солей металів халькогеноводневими кислотами, халькогенідами амонію; внаслідок відновлення сполук на зразок Me_2EO_4 , Me_2EO_3 вуглецем, карбон(II) оксидом, воднем тощо.

Халькогеніді лужних і лужноземельних металів — безбарвні, інші — забарвлені в різні кольори, наприклад, CuS , Cu_2Se , CdTe — чорний; ZnS , ZnSe — білий; MnS — тілесний; CdS — жовтий; Sb_2S_3 — помаранчевий тощо. Переважна більшість халькогенідів погано розчинні у воді. Водні розчини розчинних халькогенідів мають лужну реакцію внаслідок гідролізу, наприклад:



Деякі халькогеніді (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , BeS , HfS_2 тощо) добути з водних розчинів не можна внаслідок їх повного гідролізу:



Із сполук халькогенів з металами найкраще вивчено похідні Сульфуру. Сульфіді лужних і лужноземельних металів, амонію, талію(I) добре розчинні у воді. Деякі сульфіді (MnS , FeS , ZnS , CoS , NiS та ін.), які не розчи-

*Від лат. *aqua Regia* — суміш концентрованих нітратної і хлоридної кислот.

няються у воді, розчиняються в сильних кислотах-неокисниках, інші (CdS, CuS, PbS, SnS, SnS₂, As₂S₃, As₂S₅ тощо) — лише у кислотах-окисниках, лугах, полісульфідах.

Бінарні сполуки Сульфуру з менш електронегативними елементами за хімічними властивостями поділяють на кілька груп: сульфіді-солі, тіоангідриди, політіосульфіді та сполуки несольової природи.

Сульфіді-солі — це бінарні сполуки лужних, лужноземельних, рідкісноземельних металів, магнію, берилію, алюмінію тощо. Сульфіді цієї групи поводять себе як типові солі, тому у більшості з них зв'язок метал — сульфур значною мірою є йонним.

Сульфідіоангідриди (тіоангідриди) — це сполуки сульфуру з елементами, які в періодичній таблиці розміщені близько до неметалів, а також з деякими металами у стані їх найвищих ступенів окиснення, наприклад As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₅, P₂S₃, P₂S₅, MoS₃, WS₃, GeS₂ та ін. У тіоангідридів зв'язок між елементами значною мірою є ковалентним. Тіоангідриди погано розчиняються у воді, краще у лугах та у водних розчинах сульфідів:

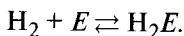


Політіосульфіді (полісульфіди) — це солі політіосульфідних кислот H₂S_n; здебільшого — це кристалічні речовини з йонною кристалічною ґраткою.

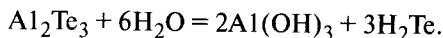
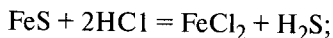
До сполук несольової природи належать CS, SiS тощо.

Яскраве і різноманітне забарвлення сульфідів, а також відмінність у розчинності в різних середовищах та інші їх властивості використовують в аналітичній практиці для виявлення і розділення катіонів металів. Деякі сульфіді використовують для виготовлення люмінофорів, у шкіряній промисловості, як матеріал жаротривких тиглів тощо. Селеніди і телуриди багатьох металів широко застосовують як напівпровідникові матеріали, що характеризуються фоточутливістю (у фоторезисторах) та фотоелементах, як лазерні матеріали, компоненти люмінофорів і термоелектричних матеріалів, як тверді мастила, каталізатори тощо.

Гідроген халькогеніди (халькогеноводні) та їх властивості. За звичайних умов халькогени з воднем не взаємодіють. Під час нагрівання (S до 150—200 °C, Se < 300 °C) відбувається взаємозворотна реакція



На практиці сірко-, селено- і телуроводень добувають під час взаємодії відповідних халькогенідів із розведеними розчинами кислот або водою, наприклад:

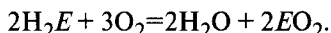
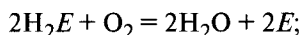


Молекули халькогеноводнів мають кутову будову, вони полярні. Здатність до утворення водневих зв'язків у H₂E набагато слабкіша, ніж у води. Тому за звичайних умов вони газуваті, безбарвні, мають специфіч-

ний неприємний запах, токсичні, причому токсичність, як і неприємність запаху, зростає у ряду до телуроводню.

Тому H_2S відзначається малою термічною стійкістю. Здатність до термічного розкладання інших халькогеноводнів ще вища; як впливає із порівняння енергій зв'язку $E-\text{H}$, вона послідовно знижується від сірководню до полонієводню, який розкладається вже за кімнатної температури. Отже, відновна здатність халькогеноводнів зростає зі збільшенням порядкових номерів халькогенів, електронегативність яких також знижується від сульфору до полонію.

Усі халькогеноводні легко вступають в окисно-відновні реакції з киснем. В атмосфері кисню або на повітрі після підпалювання вони горять:



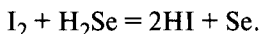
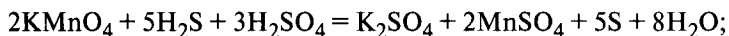
У дотику з дуже активними окисниками, наприклад з плумбум(IV) оксидом, сірководень може самозайматися:



Так само поведуть себе селено- і телуроводень.

Халькогеноводні розчиняються у воді; водні розчини їх виявляють кислотні властивості. Як видно з табл. 30, в ряду $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$ зростає здатність до дисоціації $\text{H}_2\text{E} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HE}^-$. У цьому самому напрямі збільшується і сила відповідних кислот. Як двохосновні кислоти вони утворюють середні й кислі солі. Слід зазначити, що переважна більшість середніх халькогенідів у воді нерозчинні, тоді як кислі солі краще розчинні у воді й відомі лише у розчинах.

Халькогеноводні (відповідні їм кислоти та їх солі) в окисно-відновних реакціях поведуть себе як відновники. У ряду $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$ відновна здатність їх зростає. Під час окисно-відновних реакцій халькогеноводні зазвичай окиснюються до елементарних халькогенів, наприклад:

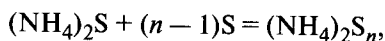


За наявності сильних окисників йони E^{2-} можуть окиснюватися до EO_2 , H_2EO_3 і навіть до H_2EO_4 .

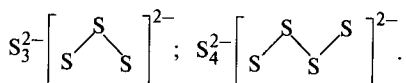
Таблиця 30. Деякі властивості сполук хімічних елементів підгрупи Сульфору з воднем

Сполука	Температура кипіння, °С	Розчинність (об'єм газу в 1 об'ємі води)	Валентний кут $\angle \text{HEH}$	Енергія зв'язку $E-\text{H}$, кДж/моль	Константа дисоціації H_2E -кислот K_1 за температури 20 °С
Сірководень	-60,35	3	92,2	347	$9,5 \cdot 10^{-8}$
Селеноводень	-41,5	4	91,0	276	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Телуроводень	-1,8	5	90,0	238	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Сульфіди, селеніди і телуриди здатні приєднувати вільні халькогени з утворенням *поліхалькогенідів*. Якщо у міцний гарячий розчин сульфідну амонію вносити елементарну сірку, то утворюються полісульфіди:



де $n = 1 \dots 9$. Зі збільшенням вмісту сірки забарвлення полісульфідів змінюється від жовтого (S_2^{2-} -радикал) до червоного (S_9^{2-} -радикал). Полісульфід аніони мають кутово-ланцюгову будову:



Добуто також полісульфіди Na_2S_2 , Cs_2S_6 , BaS_2 , BaS_3 , BaS_4 тощо. Полісульфіди в реакціях можуть виявляти властивості окисників і відновників.

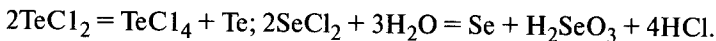
Якщо на полісульфіди лужних металів діяти розведеною хлороводною кислотою, то утворюються полісульфідні кислоти складу H_2S_n , які ще називають *сульфанами*. За звичайних умов полісульфідні кислоти — жовті оліїсті речовини з низькими температурами топлення (від -50 до -90 °C).

Сполуки халькогенів(II). Відносна стійкість сполук $E(\text{II})$ в ряду $\text{S} - \text{Se} - \text{Te}$ збільшується. Якщо для сульфуру ступінь окиснення $2+$ майже зовсім не характерний, то для телуру добуто стійкі сполуки на зразок TeHal_2 .

Якщо через пару сірки та сульфур(IV) оксид проходить тихий електричний розряд, то утворюється сульфур(II) оксид $\text{SO}(\text{S}_2\text{O}_2)$. За звичайних умов S_2O_2 — безбарвний газ, досить стійкий проти дії кисню повітря. Він належить до кислотних оксидів і йому відповідає сульфоксилітна (діоксосульфатна(II)) кислота — H_2SO_2 , відома лише в розчині. Солі її добувають під час взаємодії S_2O_2 з лугом:

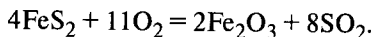


Для нижчих ступенів окиснення халькогенів добуто галогеніди загального складу $E\text{Hal}_2$, $E_2\text{Hal}_2$, S_nHal_2 тощо. Для сполук $\text{Se}(\text{II})$ і $\text{Te}(\text{II})$ характерні реакції диспропорціонування, що відбуваються під час нагрівання або гідролізу:



Деякі галогеніди халькогенів з нижчими ступенями окиснення мають практичне застосування. Так, S_2Cl_2 використовують як розчинник деяких сполук і сірки.

Оксиди халькогенів(IV) та їх похідні. Під час нагрівання на повітрі або в атмосфері кисню сірка, селен і телур згоряють з утворенням оксидів SO_2 , SeO_2 та TeO_2 . Сульфур(IV) оксид у великих кількостях добувають спалюванням елементарної сірки або прожарюванням на повітрі (випалюванням) мінералу піриту:



У лабораторних умовах сульфур(IV) оксид добувають, діючи концентрованою сульфатною кислотою на мідь:



Селен(IV) оксид і телур(IV) оксид найкраще добувати окисненням відповідних простих речовин концентрованою нітратною кислотою. При цьому телур окиснюється до TeO_2 , а селен — до селенатної(IV) кислоти:



Кислота H_2SeO_3 під час нагрівання втрачає воду і перетворюється на селен(IV) оксид.

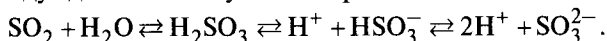
Сульфур(IV) оксид SO_2 — безбарвний газ із характерним різким запахом горілої сірки. Молекула SO_2 має структуру рівнобедреного трикутника з атомом S у вершині. Зв'язки атомів сірки з атомами кисню дуже полярні, тому молекула SO_2 характеризується значною величиною дипольного моменту. Розчинність SO_2 у воді досить висока і за звичайних умов приблизно становить 40 об'ємів SO_2 у 1 об'ємі H_2O . За нормального тиску і після охолодження до $-10,5^\circ\text{C}$ сульфур(II) оксид зріджується на безбарвну і легкокорухливу рідину, а за температури -75°C твердне на білу кристалічну масу. Рідкий сульфур(II) оксид як розчинник характеризується такими властивостями: він змішується у будь-яких співвідношеннях з етером, хлороформом, за певних температур розчиняє фосфор, бром, йод. Сульфур(IV) оксид використовують у виробництві сульфатної кислоти, для дезінфекції приміщень, вибілювання соломи, вовни, шовку тощо.

Селен(IV) оксид — це білі блискучі тетрагональні кристали, які легко сублимують і топляться у запаяній посудині за температури 340°C . У воді селен(IV) оксид добре розчиняється (70 г SeO_2 на 100 г води).

Телур(IV) оксид — білий порошок, що топиться за температури 733°C . Синтетичний оксид кристалізується в тетрагональній системі; самородний (мінерал телурит) має ромбічну кристалічну ґратку. У воді телур(IV) оксид майже не розчиняється, але добре розчиняється в лугах і хлоридній кислоті, гірше — в нітратній і сульфатній.

Усі оксиди елементів(IV) підгрупи належать до кислотних оксидів; телур(IV) оксид виявляє деяку амфотерність з перевагою кислотної функції. Оксидам відповідають такі кислоти: сульфїтна H_2SO_3 , селенїтна H_2SeO_3 , телуритна $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Сульфїтну кислоту у вільному стані не виділено. Вона належить до кислот середньої сили ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$). У водному розчині сульфур(IV) оксиду одночасно існують такі рівноваги:



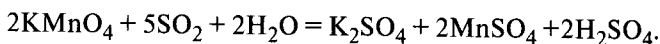
Наявність хімічно не зв'язаного з водою сульфур(IV) оксиду зумовлює різкий запах розчинів сульфатної(IV) кислоти. Під час нагрівання рівновага зміщується ліворуч, а за наявності лугів — праворуч.

Селенатна(IV) кислота — це білі гігроскопічні кристали, які під час нагрівання понад 70 °С розкладаються з утворенням селен(IV) оксиду. Селенатна кислота належить до слабких кислот ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$).

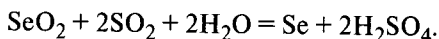
Телуратна(IV) кислота у вільному стані невідома. Після підкислення розчинів її солей утворюється гідрат $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який легко втрачає воду і повністю зневоднюється за слабого нагрівання. Кислота виявляє деяку амфотерність, але кислотна її функція ($K_1 = 3 \cdot 10^{-6}$) виражена більше, ніж основна ($K_1 = 3 \cdot 10^{-11}$). Основна функція кислоти виявляється під час взаємодії з сильними кислотами; з сульфатною або нітратною кислотою утворюються основні солі телуру(IV).

Сульфїтна, селенїтна і телуритна кислоти як кислоти двоосновні утворюють два ряди солей — середні й кислі. Середні солі — *сульфїти*, *селенїти* і *телурити* добувають нейтралізацією водних розчинів кислот або взаємодією оксидів елементів(IV) з лугами. Це безбарвні кристалічні речовини, більшість з яких у воді нерозчинні; добре розчинними у воді є солі лужних металів. Кислі солі (гідрогенсульфїти, гідрогенселенїти, гідрогентелурити) здебільшого відомі лише в розчинах.

Усі сполуки елементів підгрупи Сульфуру зі ступенем окиснення 4+ можуть виявляти в реакціях властивості окисників і відновників. Як окисники сполуки сульфуру(IV) здатні виступати лише у разі взаємодії з активними відновниками. Як активні відновники сполуки сульфуру(IV) легко окиснюються вільними галогенами, хроматами, дихроматами, манганатами, перманганатами, наприклад:

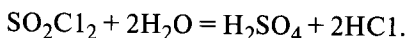


Якщо для сполук сульфуру(IV) характерніші відновлювальні властивості, то сполуки селену(IV) і телуру(IV) досить легко відновлюються до вільних халькогенів, виявляючи при цьому окисні властивості. Так, селен(IV) оксид і телур(IV) оксид можна відновити навіть сульфур(IV) оксидом:



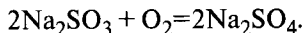
Ступінь окиснення 4+ є найхарактернішим для Селену і Телуру, а для Сульфуру — проміжним. Тому сполуки сульфуру(IV) здатні до реакцій приєднання та окиснення.

Безпосередня взаємодія сульфур(IV) оксиду з хлором відбувається на сонячному світлі з утворенням сульфурилхлориду SO_2Cl_2 . За звичайних умов — це безбарвна рідина з різким запахом, яка взаємодіє з гарячою водою і утворює дві кислоти — сульфатну і хлоридну:



В окисно-відновних реакціях сульфїти, як і сульфїтна кислота і сульфур(IV) оксид, ведуть себе двояко. Як окисники сульфїти можуть бути лише під час взаємодії з активними відновниками. Відновлювальна здатність

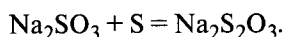
у них виражена яскравіше. Розчини сульфідів погано зберігаються на повітрі; вони швидко окиснюються киснем і перетворюються на сульфати:



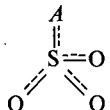
Подібно до солей кислот галогенів з проміжними ступенями окиснення сульфати(IV) під час нагрівання до 500—600 °С диспропорціонують:



Як активні відновники, сульфіді легко окиснюються багатьма окисниками, зокрема галогенами (крім йоду), пероксидом, манганатами, хроматами тощо. При цьому вони перетворюються на сульфати. Сульфіді здатні відновлювати навіть вільну сірку. Тому за наявності Na_2SO_3 та інших подібних солей порошокподібна сірка (після нагрівання перетворюється) у водний розчин:

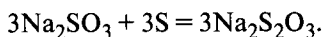
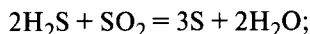
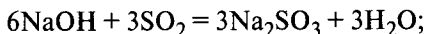


Подібно до сульфідосульфату за наявності вільного селену утворюється селенідосульфат Na_2SSeO_3 . Тому селен (але не телур) розчиняється у водному розчині натрій сульфіді. Сульфідосульфат- (тіосульфат-) та селенідосульфат-йони мають форму деформованого тетраедра з одним атомом

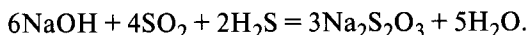
сульфу(VI) в центрі  , де $\text{A}^{2-} - \text{S}$ або Se^{2-} . Натрію тіосульфат і

селенідосульфат добре розчинні у воді. Перша з цих солей кристалізується з водного розчину з п'ятьма молекулами води $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

У великих кількостях сульфідосульфати добувають після пропускання сірководню і сіркового газу в розчин лугу. При цьому реакція відбувається у три стадії:



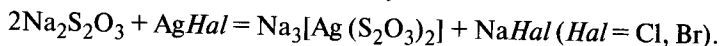
Тоді сумарне рівняння реакції утворення натрію сульфідосульфату записують так:



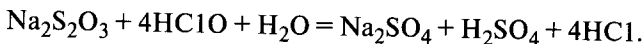
Отже, якщо SO_2 і H_2S взяти у співвідношенні 1 : 2 і без наявності лугу, то добувають вільну сірку, а за наявності лугу та їх співвідношенні 2 : 1 утворюється сульфідосульфат лужного металу.

Натрій сульфідосульфат (тіосульфат) застосовують у фотографії для фіксування проявлених фотоплівки. Процес фіксування полягає в розчиненні аргентум хлориду й броміду тіосульфатом натрію з утворенням

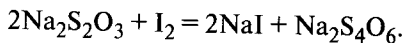
розчинної у воді координаційної сполуки:



Тіосульфат натрію використовують у фарбувальному виробництві для звільнення матеріалу, що вибілюється, від надлишку окисника. Таке використання тіосульфату натрію ґрунтується на його відновних властивостях: під дією кислоти-окисника HClO тіосульфат натрію легко окиснюється до сульфату:



Подібно до хлоратної(I) кислоти інші окисники (Cl_2 , Br_2 тощо) окиснюють сульфідосульфат до сульфатів (звідси історична, з часів Першої світової війни, назва тіосульфату — антихлор). Окиснення натрію сульфідосульфату слабкими окисниками, наприклад йодом, зумовлює утворення натрію тетратіонату $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



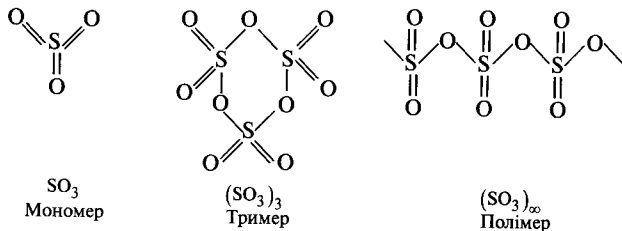
Натрій тетратіонат належить до групи політіонатів загального складу $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$, де $x = 2 \dots 8$.

Реакція взаємодії натрій сульфідосульфату з йодом має велике значення для аналітичної хімії, оскільки лежить в основі одного з методів кількісного титриметричного аналізу — йодометрії. Відомі також деякі селенополітіонати.

Оксиди халькогенів(VI) та їх похідні. Бінарні кисневі сполуки на зразок EO_3 відомі для всіх хімічних елементів підгрупи Сульфуру.

Сульфур(VI) оксид SO_3 добувають окисненням сульфур(IV) оксиду киснем за досить високих температур та за наявності каталізатора (оксид ванадію). В лабораторії SO_3 можна добути прожарюванням сульфатів деяких металів ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 тощо), дисульфатів, трисульфатів ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ тощо), гідрогенсульфатів (NaHSO_4 , KHSO_4), а також дією надлишку P_2O_5 на концентровану сульфатну кислоту.

Оскільки для сульфуру(VI) найхарактернішим є координаційне число 4, то молекули SO_3 легко полімеризуються у кільцеподібні або відкриті зигзагоподібні полімерні ланцюги:



У газуватому стані SO_3 існує у вигляді мономерних плоских молекул трикутної форми з атомом сульфуру в центрі рівнобедреного трикутника.

Внаслідок симетричної будови молекули дипольний момент сульфур(VI) дорівнює нулю. Під час конденсації газуватого SO_3 утворюється летка рідина з температурою кипіння $44,8^\circ\text{C}$, що складається переважно з циклічних тримерних молекул $(\text{SO}_3)_3$. Після охолодження до $16,8^\circ\text{C}$ вона твердне, перетворюючись на прозору масу, подібну до льоду (γ -видозміна SO_3).

У воді сульфур(VI) оксид добре розчиняється з виділенням великої кількості теплоти. Внаслідок взаємодії хлороводню з газуватим сульфур(VI) оксидом утворюється хлорсульфонова кислота HSO_3Cl . Як сильний окисник, SO_3 окиснює сірку, фосфор, вуглеводні та інші речовини, відновлюючись до сіркового газу SO_2 .

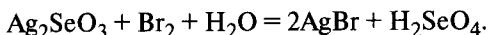
Селен(VI) оксид SeO_3 добувають дегідратацією селенатної кислоти H_2SeO_4 фосфорним ангідридом або нагріванням. За звичайних температур селен(VI) оксид є безбарвною твердою речовиною з температурою топлення 121°C . У воді селен(VI) оксид добре розчиняється. Виявляючи окисні властивості, селен(VI) оксид окиснює сірку до SO_2 , червоний фосфор — до P_2O_5 , хлоридну кислоту — до Cl_2 .

Телур(VI) оксид TeO_3 добувають нагріванням телуратної кислоти до $300\text{—}350^\circ\text{C}$. За звичайних умов TeO_3 — це тверда аморфна речовина жовтого кольору, яка майже не розчинна у воді, але добре розчинна у лугах.

Всі оксиди елементів(VI) підгрупи Сульфур(IV) кислотні. Їм відповідають такі кислоти: селенова H_2SeO_4 , телурова H_6TeO_6 ($\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сульфатна H_2SO_4 .

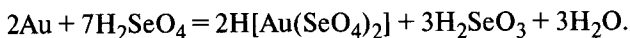
Як уже зазначалося, ступінь окиснення $4+$ найхарактерніший для Селену і Телуру. Тому похідні Se(VI) і Te(VI) утворюються внаслідок дії на похідні Se(IV) і Te(IV) сильними окисниками.

Селенатна кислота H_2SeO_4 утворюється під час взаємодії суспензії селеніту аргентуму з бромною водою:

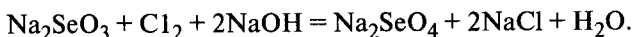


Упарюванням розчину у вакуумі, а потім кристалізацією селенатну кислоту виділяють у вигляді кристалогідрату $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з температурою топлення 26°C або у безводному стані H_2SeO_4 з температурою топлення $62,4^\circ\text{C}$. Селенатна кислота ($K_2 = 10^{-2}$) за силою приблизно дорівнює сульфатній.

Гарячі розчини селенатної кислоти можуть розчиняти срібло і золото:

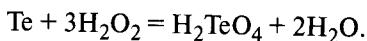


Селенатна кислота дуже гігроскопічна. Вона обвуглює деякі органічні речовини. Солі селенатної кислоти — с е л е н а т и — легко утворюються під час дії хлору на лужні розчини селенітів або під час стоплення селенітів з нітратами лужних металів, наприклад:



Більшість селенатів погано розчинні у воді. Всі вони дуже отруйні.

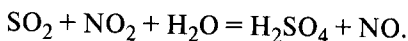
Телуратна (метателуратна) кислота H_2TeO_4 утворюється під час нагрівання елементарного телуру з 30 %-м розчином перексодовню:



З розчину кислоту виділяють у вигляді безбарвного кристалогідрату складу $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, атоми гідрогену якого здатні заміщуватися на метал. Добуто солі складу: Ag_6TeO_6 , Hg_3TeO_6 тощо. Тому телуратній (точніше ортотелуратній) кислоті відповідає формула H_6TeO_6 . Вона належить до слабких кислот ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 9 \cdot 10^{-12}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-15}$). Солі телуратної кислоти — телурати — добувають стопленням телуритів з нітратами лужних металів. Більшість телуратів важкорозчинні у воді.

Сульфатна (сірчана) кислота H_2SO_4 . Для промислового добування сульфатної кислоти використовують нітрозний і контактний методи. Основним вихідним продуктом в обох методах є сірковий газ — сульфур(IV) оксид, який добувають спалюванням на повітрі сірки або піриту FeS_2 . Окиснення сульфур(IV) оксиду до сульфур(VI) оксиду відбувається за допомогою каталізаторів.

Нітрозний метод добування сульфатної кислоти полягає в окисненні сіркового газу нітроген(IV) оксидом:



Нітроген(II) оксид, що утворюється, знову окиснюється киснем повітря до NO_2 . Отже, оксид нітрогену(IV) — переносник кисню і каталізатор реакції окиснення сульфур(IV) оксиду. Кислота, яка утворюється за нітрозним методом, містить приблизно 76 % H_2SO_4 та різні домішки. Основним споживачем цієї кислоти є промисловість мінеральних добрив.

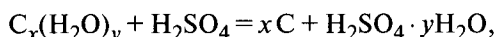
Контактний метод добування сульфатної кислоти почали застосовувати наприкінці XIX ст. Він полягає в окисненні сіркового газу киснем повітря за наявності твердих каталізаторів (платини, оксидів ванадію тощо) і за температури близько 400 °С. Контактним методом можна добути кислоту високої чистоти будь-якої концентрації. Контактну сульфатну кислоту переважно використовують у хімічній промисловості.

Безводна (100 %-ва) сульфатна кислота (так званий моногідрат) — це безбарвна оліїста рідина з асоційованими молекулами. За температури 10,37 °С кислота перетворюється на тверду кристалічну масу. Під час нагрівання моногідрат відщеплює SO_3 доти, поки не утвориться рідина, що містить 98,3% H_2SO_4 і кипить, не змінюючи свого складу, за температури 338,8 °С. Концентрована сульфатна кислота, що є у продажу, містить 96,5 % H_2SO_4 і має густину 1,84 г/см³. Розчинення сульфатної кислоти у воді супроводжується виділенням значної кількості теплоти (91,96 кДж на 1 моль кислоти) внаслідок утворення гідратів.

Чиста сульфатна кислота здатна розчиняти до 70 % SO_3 . Такі розчини димлять на повітрі і їх називають *димчою сульфатною кислотою*, або *олеумом*. Оскільки сульфатна кислота розчиняє сульфур(VI) оксид у будь-яких

співвідношеннях ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$), склад олеуму може бути різним. Фактично він є сумішшю кислот — H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. Під дією води зв'язки S—O—S розриваються й ізополікислоти перетворюються на сульфатну кислоту. У продаж олеум надходить з меншим вмістом SO_3 (не більш як 25 % SO_3), ніж у дисульфатній кислоті. З ізополісульфатних кислот найкраще вивчено дисульфатну, яка за звичайних умов є безбарвними кристалами з температурою топлення 36 °С.

Концентрована сульфатна кислота здатна інтенсивно вбирати водяну пару, тому її часто використовують для осушування газів. Так, обвуглювання багатьох органічних речовин, зокрема вуглеводів (клітковини, цукру тощо) під час дії на них концентрованою сульфатною кислотою

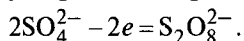


зумовлене здатністю сульфатної кислоти відбирати воду.

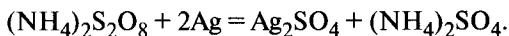
Концентрована сульфатна кислота — досить сильний окисник. Під час нагрівання вона окиснює майже всі метали, відновлюючись (залежно від концентрації кислоти та активності відновника) до SO_2 , S, H_2S . Активні метали (магній, цинк тощо) відновлюють кислоту до S, H_2S , а малоактивні (мідь, срібло, ртуть) — до SO_2 . Розбавлена сульфатна кислота не є окисником. Метали, які стоять в електрохімічному ряду напруг до водню, взаємодіють з нею, утворюючи водень і сульфат відповідного металу.

Сульфатна кислота належить до сильних кислот і як двохосновна кислота утворює два типи солей: середні — сульфати та кислі — гідрогенсульфати. Більшість сульфатів — безбарвні, добре розчинні у воді; до нерозчинних і практично важливих належать BaSO_4 , PbSO_4 , CaSO_4 , RaSO_4 . Із водних розчинів сульфати здебільшого виділяють у вигляді кристалогідратів. Сполуки на зразок $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ називають *купоросами*. По-різному реагують сульфати на нагрівання: солі Na_2SO_4 , K_2SO_4 , BaSO_4 та деякі інші не розкладаються навіть за температури 1000 °С, а CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ за нижчих температур розкладаються на оксид металу та сульфур(VI) оксид. Більшість гідрогенсульфатів добре розчинні у воді. Після нагрівання вони розкладаються з утворенням середніх солей — сульфатів.

Під час проходження електричного струму крізь насичений розчин калій гідрогенсульфату на катоді виділяється водень і концентрується КОН, а на аноді внаслідок окиснення утворюється пероксодисульфатна кислота:

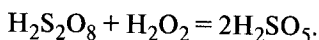


Кінцевим продуктом електролізу калію гідрогенсульфату є сіль $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Пероксодисульфатна кислота та її солі (пероксодисульфати), більшість яких добре розчинні у воді, є сильними окисниками, наприклад:



У вільному стані кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — це безбарвні гігроскопічні кристали. При взаємодії пероксодисульфатної кислоти з концентрованим роз-

чином пероксодно утворюється пероксосульфатна кислота:



У вільному стані кислота H_2SO_5 — це безбарвний й дуже гігроскопічний кристали з температурою топлення 45°C . Як сильний окисник вона взаємодіє з багатьма органічними речовинами, наприклад з бенzenом, з вибухом.

Із сполук сульфуру зі ступенем окиснення $6+$ велике практичне значення має сульфатна кислота, яка є одним з найважливіших продуктів хімічної промисловості. Цю кислоту переважно використовують для виробництва мінеральних добрив (суперфосфату, преципітату, амофосів, сульфату амонію). Крім того, сульфатну кислоту застосовують для добування кислот (фосфатної, хлоридної, флуоридної тощо) із їх солей, виробництва барвників, мінеральних фарб, пластичних мас та в органічному синтезі. Сульфатну кислоту використовують не лише в хімічній промисловості, а й в інших галузях господарства: нафтовій промисловості (для очищення нафтопродуктів), машинобудуванні (травлення металів), кольоровій металургії (добування цинку, кобальту, міді, нікелю, срібла), у виробництві вибухових речовин, у легкій (виробництво штучного волокна, вибілювання тканин, чинення шкіри) і харчовій промисловості (виробництво крохмалю, патоки).

Солі сульфатної кислоти широко застосовують на практиці. Наприклад, амоній сульфат використовують як азотне добриво; натрій сульфат — у скляному, паперовому, шкіряному виробництвах та кольоровій металургії; залізний купорос — у текстильній промисловості, для виготовлення мінеральних фарб, у сільському господарстві; мідний купорос — для електролітичного покриття металів міддю, виготовлення деяких мінеральних фарб, у шкіряному виробництві.

Біологічна функція і токсична дія сполук елементів підгрупи Сульфуру. Сульфур входить до складу таких амінокислот, як метіонін і цистеїн, є складовою білкових молекул. Цистеїн містить сульфгідрильну групу — SH. При окисненні цієї амінокислоти утворюється молекула цистину, яка містить дисульфідний зв'язок S—S, що відіграє важливу роль у підтриманні певної конфігурації білкових молекул та у хімічному захисті клітин від опромінювання.

Чиста сірка не токсична, але деякі її сполуки шкідливо впливають на організм людини. Так, після вдихання сірководню в значних концентраціях людина непритомніє, навіть може настати смерть унаслідок паралічу дихальних шляхів. Особливо небезпечний сірководень за високих концентрацій, зокрема він накопичується у заглибленнях (H_2S важчий за повітря), колодязях, шахтах, вигрібних ямах тощо. Про наявність сірководню вказує неприємний запах тухлих яєць, відчутний навіть тоді, коли вміст H_2S становить одну стотисячну частину повітря, але за дуже великих концентрацій H_2S людина перестає відчувати його запах.

Сірковий газ є токсичною домішкою в повітрі промислових міст. За концентрації $0,03$ — $0,05$ мг на 1 л повітря SO_2 спричинює подразнення очей, горла і верхніх дихальних шляхів, а за підвищених концентрацій — кашель і задуху.

Селен та всі його сполуки в певних концентраціях для людини токсичні, причому вони більш токсичні, ніж сполуки сульфуру. Дія їх на організм людини подібна до дії

сполук арсену. Надлишок селену в організмі може виявлятися у вигляді часникового запаху з рота або від шкіри. Середня токсична доза для людини становить близько 5 мг.

Однак природні сполуки селену в невеликих концентраціях є ефективними антиоксидантами і позитивно впливають на регуляцію багатьох процесів в живих організмах. Зокрема, багато селену міститься в часнику, запах якого зумовлений саме наявністю сполук селену, свинячому салі, пшеничних висівках, білих грибах, оливковій олії, морських водоростях, пивних дріжджах, бобових, маслинах, кокосах, фісташках, кеш'ю. Добова потреба організму людини в селені становить 50—100 мкг. Накопичується селен насамперед у нирках і печінці, кістковому мозку, серцевому м'язі, підшлунковій залозі, легенях, шкірі, волоссі. В організмі селен стимулює процеси обміну речовин. Його важливою біохімічною функцією є участь у побудові та функціонуванні глутатіонпероксидази, гліцинредуктази і цитохрому *c* — основних антиоксидантних сполук. Селен — основний компонент ферменту пероксидази глутатіону, який захищає організм від шкідливих речовин, що утворюються під час розкладання токсинів.

Селен — антагоніст ртуті і арсену, здатний захистити організм від кадмію, плюмбуму, талію. Селен бере також участь в інших формах антиоксидантного захисту. Він посилює імунний захист організму, сприяє збільшенню тривалості життя. Значення селену в механізмах підтримання гомеостазу добре ілюструється ефективністю застосування препаратів селену при різних патологічних процесах. Селен має лікувальний ефект при кардіопатіях різної етіології, гепатитах, панкреатитах, захворюваннях шкіри, вуха, горла й носа. Загальновідома роль селену в профілактиці та лікуванні злоякісних новоутворень. Існує високий ступінь кореляції між дефіцитом селену і пухлинними захворюваннями, такими як рак шлунка, простати, товстої кишки, молочних залоз.

Нестача в організмі селену зумовлює порушення цілісності клітинних мембран, значного зниження активності згрупованих на них ферментів, накопичення кальцію всередині клітин, порушення метаболізму амінокислот і кетонових кислот, зниження енергопродукувальних процесів.

У медицині селен у вигляді селеніту, натрій селенату, селенцистеїну, селенометіоніну, селеновмісних дріжджів застосовують для профілактики і лікування багатьох захворювань. Радіоактивні ізотопи селену використовують у радіоізотопній діагностиці (при дослідженнях хвороб підшлункової залози тощо).

Телур не є біоелементом. Його сполуки токсичні, хоча вони менш токсичні, ніж сполуки селену. Особливо токсичними є сполуки обох елементів з гідрогеном та їх органічні похідні.

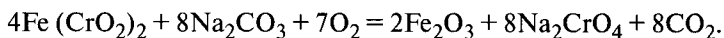
§ 107. ПІДГРУПА ХРОМУ (*d*-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До підгрупи Хрому належать Хром, Молібден, Вольфрам, Сіборгій. За вмістом у земній корі — це досить поширені хімічні елементи (крім Сіборгію, який є штучним радіоактивним елементом), зокрема Хром (відповідно масова частка $8,3 \cdot 10^{-3}$, $1,1 \cdot 10^{-4}$ і $1,3 \cdot 10^{-4}$ %). Природний хром має чотири, молібден — сім, вольфрам — п'ять стабільних ізотопів, з яких найпоширеніші такі: $^{52}_{24}\text{Cr}$ (83,76 %), $^{92}_{42}\text{Mo}$ (15,86 %), $^{95}_{42}\text{Mo}$ (15,70 %), $^{96}_{42}\text{Mo}$ (16,50 %), $^{98}_{42}\text{Mo}$ (23,75 %), $^{182}_{74}\text{W}$ (26,41 %), $^{184}_{74}\text{W}$ (30,64 %), $^{186}_{74}\text{W}$ (28,41 %).

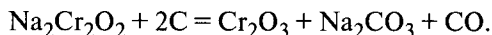
Найважливіші мінерали, що містять елементи підгрупи Хрому, — це хроміт $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, магнохроміт $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CrO}_2)_2$, алюмохроміт $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$,

молібденіт MoS_2 , повеліт CaMoO_4 , молібдит $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MoO}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, шееліт CaWO_4 , вольфраміт $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$.

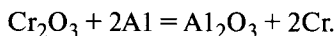
Для добування металічного хрому хроміт у суміші із содою нагрівають у спеціальних печах за наявності повітря. При цьому хром(III) окиснюється до хромату:



Потім натрій хромат Na_2CrO_4 відмивають водою від погано розчинного залишку, підкислюють сульфатною кислотою і переводять у дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, який викристалізують із розчину та відновлюють вугіллям:

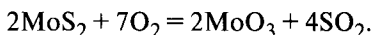


Для добування хрому з оксиду використовують алюмотермічний метод, тобто нагрівають оксид з металічним алюмінієм у спеціальних печах:

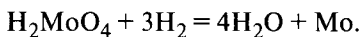


Цим методом добувають хром, чистота якого становить близько 98 %. Крім того, чистий хром добувають електролітичним методом, використовуючи для цього підкислені водні розчини хром(III) сульфату або хромових галунів.

Молібден добувають з молібденіту, переводячи випалюванням його у спеціальних печах на MoO_3 :

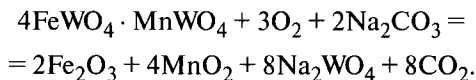


Після випалювання руду обробляють амоній гідроксидом, внаслідок чого в розчині утворюється сіль $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, яку відфільтровують від нерозчинних речовин. У разі підкислення розчину сульфатною кислотою утворюється кислота H_2MoO_4 , яку відновлюють воднем у трубчастих печах за температури близько 950°C :



Так утворюється молібден у вигляді порошку чистотою 99,5 %, зокрема чистий молібден добувають електролізом розплаву солі K_3MoCl_6 в суміші $\text{KCl}-\text{NaCl}$.

Для того щоб добути вольфрам, мінерал вольфраміт спікають із содою за наявності повітря у спеціальних печах:



Після цього масу обробляють водою, відфільтровують розчин солі Na_2WO_4 від осаду і добавляють кальцій хлорид. Обробляючи сіль CaWO_4 хлоридною кислотою, отримують кислоту H_2WO_4 , з якої добувають оксид

Таблиця 31. Деякі властивості елементів підгрупи Хрому

Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура топлення, °С	Радіус атома, нм	Радіус йона E ⁶⁺ , нм
Хром	7,19	1890	0,127	0,058
Молибден	10,20	2620	0,139	0,073
Вольфрам	19,30	3420	0,140	0,074

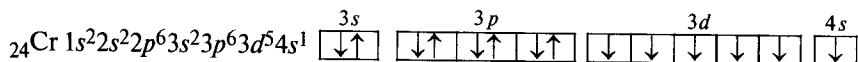
вольфраму(VI). У спеціальних печах вольфрам(VI) оксид відновлюють воднем.

Оскільки хром, молибден і вольфрам широко використовують у металургійній промисловості, дуже часто добувають не чисті метали, а їх стопи із залізом — ферохром, феромолибден, феровольфрам.

У компактному стані хром, молибден і вольфрам — це сіро-білі метали, які кристалізуються в об'ємноцентрованій кубічній кристалічній ґратці. Всі вони досить тугоплавкі й важкі (табл. 31). Вольфрам найтугоплавкіший з усіх простих речовин (за винятком вуглецю). Механічні властивості металів залежать від їх чистоти та стану оброблення. Звичайний технічний хром дуже твердий, молибден і вольфрам менш тверді, чистий хром — пластичний.

Завдяки своїм механічним і фізичним властивостям та корозійній стійкості метали підгрупи Хрому широко використовують у металургійній промисловості для добування спеціальних легованих сталей і стопів. Крім того, хром використовують для електролітичного покриття металевих виробів. Молибден застосовують в електровакуумній техніці як конструкційний матеріал в енергетичних ядерних реакторах. З вольфраму виготовляють нитки для електроламп, нагрівники для електропечей, електроди для атомно-водневого зварювання, випрямлячі високої напруги, антикатооди та катоди рентгенівських трубок тощо.

Хімічні властивості елементів підгрупи Хрому. Атоми хрому й молибдену на зовнішньому енергетичному рівні містять по одному електрону ns^1 , а на передостанньому — тринадцять електронів $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^5$, атом вольфраму — відповідно два електрони ns^2 і дванадцять $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^4$, наприклад:

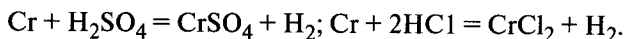


Хром та його аналоги утворюють хімічні зв'язки з атомами інших елементів завдяки електронам ns - і $(n-1)d$ -орбіталей. Максимальний ступінь окиснення металів підгрупи Хрому 6+. Відомі також сполуки, в яких вони виявляють ступені окиснення 0, 2+, 3+, 4+, 5+. Здатність виявляти максимальний ступінь окиснення зростає зі збільшенням порядкового номера хімічних елементів. Хром однаково легко утворює сполуки, в яких він має ступені окиснення 6+ і 3+; більш стійкими є похідні хрому(III). Для

молібдену і вольфраму є стійкішими сполуки зі ступенем окиснення 6+. Така послідовність у стійкості сполук пояснюється тим, що енергії 4*d*- і 5*s*-електронів (Mo), 5*d*- і 6*s*-електронів (W) дуже близькі; енергії 3*d*- і 4*s*-електронів (Cr) помітно різняться.

Хром, молібден і вольфрам утворюють координаційні сполуки, в яких найтипівішими координаційними числами є 6 і 4, відомі також похідні молібдену і вольфраму з координаційними числами 7 і 8.

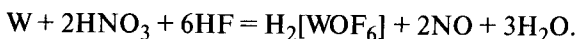
Метали підгрупи Хрому виявляють різну хімічну активність, яка зі збільшенням порядкового номера хімічного елемента помітно зменшується. Так, металічний хром взаємодіє з кислотами-неокисниками з утворенням солей хрому(II):



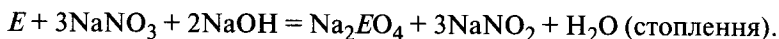
Концентровані нітратна і сульфатна кислоти та царська вода пасивують хром. Молібден розчиняється лише в кислотах-окисниках, наприклад у гарячій концентрованій сульфатній кислоті:



На вольфрам не діють кислоти-окисники; він розчиняється лише в гарячій суміші концентрованих нітратної і флуоридної кислот:

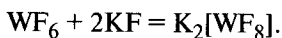
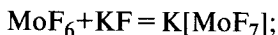


За наявності окисників молібден і вольфрам взаємодіють з розтопленими лугами, наприклад:



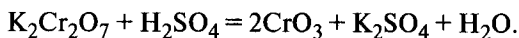
За звичайних умов хром, молібден і вольфрам, які в компактному стані стійкі проти дії атмосферних реагентів, взаємодіють з фтором, а після нагрівання — з іншими типовими неметалами.

Метали підгрупи Хрому утворюють з галогенами галогеніди такого складу: (Mo, W)F₆, WCl₆, (Mo, W)F₅, (Mo, W)Cl₅, (Mo, W)Br₅, CrHal₃, CrHal₂, (Mo, W)₆Hal₁₂ та ін. Гексагалогеніди молібден і вольфрам дуже реакційноздатні. Вони легко розкладаються водою з утворенням оксогалогенідів металів і галогеноводневої кислоти та взаємодіють з флуоридами лужних металів з утворенням координаційних сполук, наприклад:

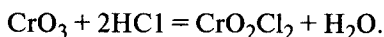


Хром, молібден і вольфрам за досить високих температур можуть взаємодіяти з азотом, вуглецем, бором, сіркою. Добуто нітриди (Cr₂N, CrN, Mo₂N, WN₂), карбіди (Cr₃C₂, Cr₄C, Cr₇C, Mo₂C, W₂C, WC), бориди (W₂B, WB, WB₂, W₂B₅), сульфіді (Cr₂S₃, (Mo, W)S₂, (Mo, W)S₃) тощо. Більшість із них — тугоплавкі тверді індиферентні до хімічних реагентів речовини. Загальним для всіх металів є те, що вони не взаємодіють з воднем.

Оксиди елементів E(VI) та їх похідні. Під час нагрівання на повітрі або в атмосфері кисню молібден і вольфрам згоряють з утворенням MoO_3 і WO_3 ; хром окиснюється до Cr_2O_3 . Хром(VI) оксид можна добути, діючи концентрованою сульфатною кислотою на насичений розчин дихромату калію або натрію:



Оксиди CrO_3 (темно-червоний), MoO_3 (білий) і WO_3 (жовтий) — кристалічні речовини. Після нагрівання хром(VI) оксид досить легко розкладається з виділенням кисню, сполуки MoO_3 і WO_3 переходять у газову фазу без розкладання. Хром(VI) оксид — сильний окисник. При взаємодії сухого CrO_3 із хлороводнем утворюється хроміл хлорид (діоксидодихлоридохром):

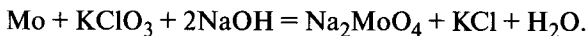
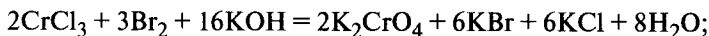
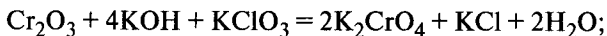


За звичайних умов CrO_2Cl_2 — рідина червоно-бурого кольору з температурою кипіння 117°C , взаємодіє з водою, утворюючи дві кислоти — кисневмісну $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і безкисневу HCl . Для молібдену і вольфраму, крім сполук EO_2Hal_2 , добуто оксогалогеніди складу EOHal_4 .

Оксиди EO_3 належать до кислотних оксидів, яким відповідають кислоти: *хроматна* H_2CrO_4 , *молібдатна* H_2MoO_4 , *вольфраматна* H_2WO_4 . Хроматну кислоту добувають розчиненням CrO_3 у воді. Молібденову і вольфрамову кислоти, які важко розчиняються у воді, добувають розкладанням відповідних солей сильними кислотами. Вільна молібдатна кислота — безбарвний порошок, а вольфраматна кислота — порошок жовтого кольору. У ряду $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$ сила кислот зменшується: H_2CrO_4 — кислота середньої сили, H_2MoO_4 і H_2WO_4 — слабкі кислоти.

Для хімічних елементів підгрупи Хрому відомі також *ізополікислоти* загального складу $n\text{EO}_3 \cdot t\text{H}_2\text{O}$ (де $n > t$), наприклад $\text{H}_2\text{E}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{E}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{E}_4\text{O}_{13}$ та ін. Крім того, молібденова і вольфрамова кислоти виявляють велику здатність до утворення *гетерополікислот*, наприклад $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.

Кислотам H_2EO_4 відповідають такі солі: блідо-жовті хромати (CrO_4^{2-}) і безбарвні молібдати (MoO_4^{2-}) та вольфрамати (WO_4^{2-}). *Хромати* добувають окисненням сполук хрому(III) сильними окисниками в лужному середовищі, *молібдати* і *вольфрамати* — під час взаємодії відповідних оксидів E(VI) або кислот з лугами, а також стопленням молібдену і вольфраму із содою, поташем за наявності окисників:

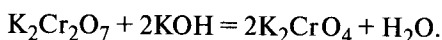


Більшість хроматів, молібдатів і вольфраматів важкорозчинні у воді. До розчинних солей належать K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , $MgCrO_4$, $CaCrO_4$, K_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , K_2WO_4 , Na_2WO_4 .

Після підкислення розчинів хроматів розведеною сульфатною кислотою утворюються червоно-оранжеві *дихромати* (забарвлення йона $Cr_2O_7^{2-}$):



Якщо подіяти на дихромати лугом, то в розчині знову утворюються жовті хромати:

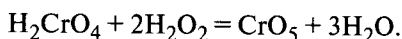


Взаємний перехід хромату в дихромат і навпаки записують рівнянням взаємозворотної реакції:

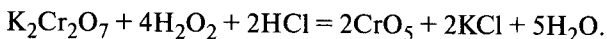


Із солей ізополікислот практичне значення мають $K_2Cr_2O_7$ (технічна назва «хромпик») і $Na_2Cr_2O_7$, які є вихідними речовинами для добування інших сполук хрому.

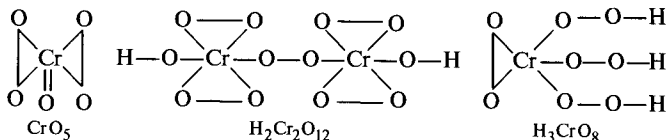
Для всіх хімічних елементів підгрупи Хрому характерне утворення *пероксидних сполук*. Синій хром пероксид CrO_5 утворюється під час взаємодії хроматної кислоти з перексоднем:



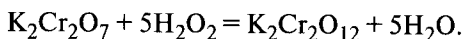
Сполуку CrO_5 можна також добути, діючи на розчин калій дихромату перексоднем у кислому середовищі:



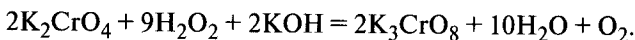
Відомі також пероксокислоти $H_2Cr_2O_{12}$ і H_3CrO_8 , склад яких записують у вигляді графічного зображення:



Солі кислоти $H_2Cr_2O_{12}$ забарвлені у синій колір, а H_3CrO_8 — у червоний. Солі кислоти $H_2Cr_2O_{12}$ добувають, діючи на розчин $K_2Cr_2O_7$, охолоджений до $0^\circ C$, 30 %-м розчином H_2O_2 :

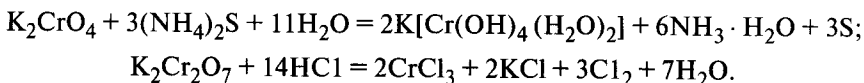


Якщо на калій хромат подіяти 30 %-м розчином H_2O_2 в лужному середовищі, то утворюються солі кислоти H_3CrO_8 :

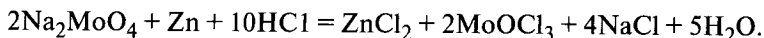


У водному розчині всі пероксидні сполуки хрому нестійкі, тому швидко розкладаються з виділенням кисню та утворенням сполук хрому(III). Пероксидні сполуки Mo(VI) і W(VI) відповідають загальній формулі Me_2EO_n , де $n = 5 \dots 8$.

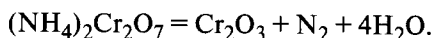
Усі сполуки хрому(VI) — сильні окисники. За наявності відновників вони утворюють похідні хрому(III), наприклад:



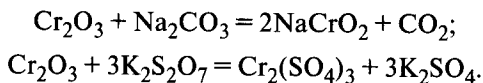
Сильні окисні властивості виявляє суміш однакових об'ємів насиченого на холоді розчину $K_2Cr_2O_7$ і концентрованої сульфатної кислоти, яку називають *хромовою сумішшю*. Її використовують у лабораторіях для миття хімічного посуду. Сухий калій дихромат окиснює метали, сірку, тому його використовують для виробництва сірників та для виготовлення спеціальних запалів. Окисна здатність сполук Mo(VI) і W(VI) виявляється лише під час взаємодії з дуже сильними відновниками, наприклад воднем під час його виділення. При цьому метали відновлюються до ступеня окиснення 5+, наприклад:



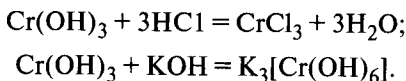
Оксид хрому(III) та його похідні. З похідних хімічних елементів підгрупи Хрому з нижчими ступенями окиснення практичне значення мають сполуки хрому(III). Бінарна сполука з киснем Cr_2O_3 утворюється під час нагрівання на повітрі порошку металічного хрому. В лабораторних умовах його добувають термічним розкладанням амоній дихромату:



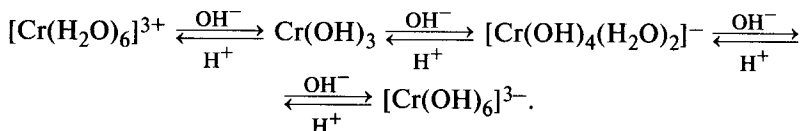
За звичайних умов Cr_2O_3 — важкотопкий темно-зелений порошок, який не розчиняється у воді та водних розчинах кислот і лугів. Амфотерність Cr_2O_3 виявляється після стоплення його з содою, поташем або солями на зразок $NaHSO_4$, $K_2S_2O_7$, $K_2S_3O_{10}$, наприклад:



Якщо на розчинні солі хрому(III) ($CrCl_3$, $Cr(NO_3)_3$ тощо) подіяти амоній гідроксидом, то утворюється сіро-синій малорозчинний у воді гідроксид складу $Cr_2O_3 \cdot H_2O$. Це багатоядерний полімер, в якому роль лігандів відіграють йони OH^- та молекули H_2O , а роль містків — OH -групи. Свіжо-осаджений хром(III) гідроксид, виявляючи амфотерні властивості, взаємодіє з розчинами мінеральних кислот і сильних основ:

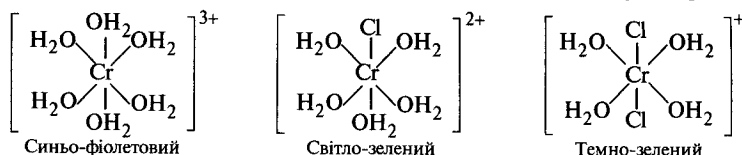


Перехід хром(III) гідроксиду в катіонні та аніонні комплекси можна записати так:



Взаємодія хром(III) гідроксиду з кислотами або відновлення сполук хрому(VI) в кислому середовищі зумовлюють утворення солей, гідратований йон яких $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ має синьо-фіолетове забарвлення; радіус йона Cr^{3+} 0,076 нм (к. ч. 6).

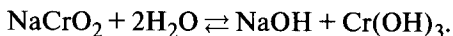
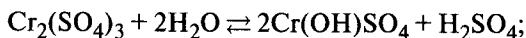
Залежно від умов (температура, концентрація, pH) склад аквакомплексів змінюється, що супроводжується зміною їх забарвлення від фіолетового до зеленого, наприклад для кристалогідрату $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



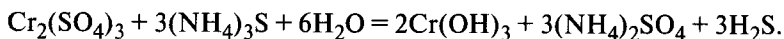
Солі хрому(III) і сильних кислот добре розчинні у воді і виділяються з розчину у вигляді кристалогідратів: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Крім аквакомплексів для хрому(III) відомі катіонні амоніакати фіолетового кольору, що містять йони $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Амоніакати у твердому стані стійкі, а в розчині поступово розкладаються.

Під час взаємодії $\text{Cr}(\text{OH})_3$ з лугами або відновлення сполук хрому(VI) в лужному середовищі утворюються аніонні гідроксокомплекси, що містять йони $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ або $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, забарвлені у зелений колір.

Усі солі Хрому(III) у водному розчині гідролізують з утворенням основних солей або хром(III) гідроксиду, наприклад:



Деякі солі, зокрема Cr_2S_3 або $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, внаслідок гідролізу не можна добути у водному розчині реакціями обміну:

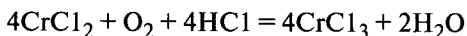


В окисно-відновних реакціях солі хрому(III) можуть бути відновниками. Ця здатність їх краще виявляється в лужному середовищі.

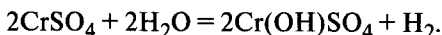
З похідних хрому(III) практичне значення має оксид Cr_2O_3 , який є вихідною сполукою для добування хрому та його карбідів. Так, Cr_2O_3 використовують як компонент футеровки металургійних печей, для добу-

вання шліфувальних паст, які використовують у машинобудуванні, ювелірній, оптичній і годинниковій справі, а також як каталізатор і пігмент для виробництва скла і кераміки. Хром(III) хлорид використовують для добування інших солей Cr(III), для нанесення покриття хрому на сталеві вироби осаджуванням його з газової фази; як протрава у процесі фарбування тканин; для електролітичного та електротермічного добування хрому. Галуни $Me^1Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ застосовують у процесі дублення шкіри, а також як протраву для фарбування вовняних тканин.

Сполуки Cr(II), Mo (II), W(II). Металічний хром, оксид(II) хрому CrO і відповідний йому гідроксид Cr(OH)₂, взаємодіючи з кислотами-неокисниками, утворюють солі хрому(II). Їх водні розчини мають синє забарвлення, зумовлене акваіоном $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$; радіус йона Cr^{2+} 0,087 нм (к. ч. 6). Крім того, добуто солі $CrBr_2 \cdot 6H_2O$, $CrSO_4 \times 5H_2O$, $CrCl_2 \cdot H_2O$, $CrCl_2 \cdot 3H_2O$, $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ тощо. Солі хрому(II) в розчинах дуже нестійкі, оскільки легко окиснюються киснем повітря



та відновлюють воду до вільного водню



Усі солі Хрому(II) — сильні відновники; продукт окиснення сполук Cr(II) — це сполуки Cr(III).

Для Mo(II) і W(II) відомі галогеніди, які належать до кластерних¹ сполук.

У разі дії фосгену на порошок молібдену (під час нагрівання) утворюється $MoCl_2$. Це жовта кристалічна речовина, не розчинна у воді, але розчинна в спиртах і етерах. Рентгеноструктурне дослідження $MoCl_2$ показало, що кристали цієї сполуки відповідають формулі $[Mo_6Cl_8]Cl_4$, в якій шість атомів Молібдену знаходяться в центрах граней куба, утворюючи октаедр Mo_6 (рис. 75); вісім атомів хлору розміщуються симетрично відносно металічного ядра в кутах куба, причому кожен атом хлору зв'язаний з трьома атомами Молібдену. Так утворюється комплекс-кластер, в якому між-атомні відстані Mo—Mo менші, ніж у кристалах чистих металів. Між'ядерні відстані Mo—Cl свідчать про наявність міцних міжатомних зв'язків, властивих для типових координаційних сполук. Зовнішньосферні йони Cl^- виконують роль містків, що з'єднують кластери $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ між собою. Кластерний катіон $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ досить стійкий. Так, за дії луку на $MoCl_2$ утворюється гідроксид $[Mo_6Cl_8](OH)_4$, що є типовою основою, яка під час

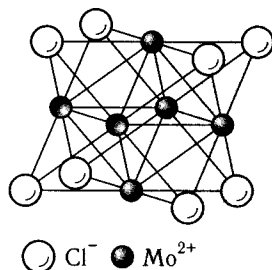


Рис. 75. Будова комплексу $[Mo_6Cl_8]^{4+}$

¹Кластер — у перекладі з англійської — рій, гроно.

взаємодії з кислотами утворює солі з катіоном $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$. Подібну до MoCl_2 будову мають оранжевий дибромід, чорний дийодид молібдену та дигалогеніди вольфраму.

Сполуки Cr(0), Mo(0), W(0). Нульовий ступінь окиснення атоми хрому, молібдену й вольфраму виявляють у сполуках з карбон(II) оксидом. Такі сполуки називають *карбонілами*. Для хрому та його аналогів відомі гексакарбоніли $E(\text{CO})_6$, що мають октаедричну форму з атомом металу в центрі (CO — ліганди, ковалентно зв'язані з металом через атом карбону).

Основним способом добування сполук $E(\text{CO})_6$ є дія CO на відповідні метали (у процесі їх виділення), солі або інші їх похідні (CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_5 тощо) за наявності відновників (H_2 , Zn, Mg, Na, LiAlH_4 тощо) і певних температури й тиску.

За звичайних умов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ — безбарвні тверді речовини, що легко сублімуються (30—50 °C) з невисокими температурами топлення (148, 151, 169 °C). Всі вони не розчиняються у воді; $\text{Mo}(\text{CO})_6$ розкладається концентрованими H_2SO_4 , HCl або HNO_3 ; $\text{W}(\text{CO})_6$ не розкладається концентрованими H_2SO_4 і HCl, але розкладається концентрованою HNO_3 . Після нагрівання карбоніли, які застосовують для добування металів високої чистоти, розкладаються на CO і метали. Карбоніли $E(\text{CO})_6$ використовують як каталізатори у багатьох органічних реакціях та для покриття поверхні металів і кераміки металами із підгрупи Хрому.

Біологічна функція і токсична дія сполук елементів підгрупи Хрому. Усі сполуки хрому(VI) токсичні. Після потрапляння на шкіру або слизову оболонку вони спричиняють подразнення (іноді з утворенням виразок), а у разі вдихання їх пилу призводять до раку легенів. За великих концентрацій можуть бути токсичними також сполуки хрому(III).

Доведено, що хром — життєво важливий мікроелемент, який є постійною складовою клітин усіх органів і тканин. В організмі людини міститься близько 6 мг хрому. Один з біологічних ефектів хрому пов'язаний з його впливом на так званий фактор толерантності до глюкози, активність якого зменшується за дефіциту Хрому і відновлюється після його надходження. Синдром вбирання толерантності до глюкози супроводжує цукровий діабет і виявляється у вигляді гіперглікемії та глюкозурії на фоні дефіциту хрому. Спостерігається зниження поглинання глюкози кристаликом ока, утилізації глюкози для жирутворення, підвищення продукування CO_2 і зниження синтезу глікогену з глюкози. Усі ці порушення припиняються після введення хрому й інсуліну. Хром також здатний впливати на гомеостаз сироваткового холестеролу та запобігати тенденції до його росту зі збільшенням віку, тобто запобігати атеросклерозу. У разі дефіциту хрому порушується здатність включення амінокислот — гліцину, серину, метіоніну та α -аміноізомасляної кислоти в серцевий м'яз. Хром бере участь у регуляції роботи серцевого м'яза та функціонуванні кровоносних судин, сприяє виведенню з організму токсинів, солей важких металів, радіонуклідів.

Хоча хром є життєво важливим елементом, але за надлишкового надходження до організму він може стати небезпечним токсикантом. Сполуки хрому токсичні для людини. Сполуки хрому(VI) виявляють канцерогенні властивості. Пухлини легенів утворюються після тривалого (15—20 років) контактування з підвищеними концентраціями хроматів (Cr^{6+}). Середня токсична доза для людини становить близько 200 мг, а летальна (для Cr^{3+}) — понад 3,0 г.

Як дефіцит, так і надлишок хрому в організмі здатний спричинити порушення здоров'я людини. Так, за недостатнього надходження хрому до організму потрібно збільшити в раціоні кількість продуктів з підвищеним вмістом хрому, зокрема буряків, редиски, картоплі, капусти, помідорів, вишень, яблук, слив, винограду, чорниці, яловичої печінки, риби, яєць.

Фізіологічне значення молібдену для організму тварин і людини вперше було показано 1953 р. з відкриттям впливу цього елемента на активність ферменту ксантинооксидази. Молібден входить до складу ферментів (альдегідоксидаза, сульфітоксидаза, ксантинооксидаза тощо), які виконують важливі фізіологічні функції, зокрема регуляцію обміну сечової кислоти. Нестача молібдену в організмі супроводжується зменшенням вмісту в тканинах ксантинооксидази. Відомо, що молібден відіграє важливу роль у процесі включення флуору в зубну емаль та стимуляції процесу кровотворення.

За нестачі в організмі Молібдену порушується здатність окиснення ксантину до сечової кислоти, гальмується катаболізм метіоніну, зменшується виділення сечової кислоти та неорганічних сульфатів, знижується швидкість росту, можуть утворюватися в нирках камені. Дефіцит молібдену може призвести до зниження розщеплення целюлози та надлишкового накопичення в організмі купруму аж до «мідної» інтоксикації. Всі ці явища можуть бути усунуті після додавання в раціон молібдену. Основними проявами дефіциту молібдену є зниження активності молібденовмісних ферментів, підвищена збудливість, дратівливість, порушення зорової («темнової») адаптації — «куряча сліпота», порушення ритму серцевих скорочень (тахікардія), підвищення ризику розвитку раку шлунка.

За високих доз молібдену накопичується сечова кислота, збільшується ризик виникнення подагри. При хронічній молібденовій інтоксикації розвиваються неспецифічні симптоми, які виявляються як подразнення слизових оболонок та зменшенням маси тіла. За надлишкового вмісту молібдену в ґрунті спостерігається ендемічне захворювання — «молібденова» подагра. Середня токсична доза для людини — близько 5 мг, летальна доза може становити близько 50 мг в перерахунку на молібден.

У медицині з діагностичною метою застосовують радіоізотопи молібдену (сканування печінки, дослідження циркуляції крові в м'язах), вивчають ефективність амоній тетрамолібдату в терапії новоутворень головного мозку і чоловічої безплідності.

Для нормального розвитку рослин, зокрема родини Бобових, потрібно, щоб у ґрунті були сліди молібдену. Тому розчинні молібдати використовують як мікродобрива. Сполуки молібдену відіграють роль каталізаторів у процесі фіксації атмосферного азоту.

Вольфрам не є біоелементом, але будучи антагоністом молібдену, його можна застосовувати у вигляді розчинних сполук у разі отруєння молібденовими сполуками. Деякі сполуки вольфраму вивчають як потенційні ліки відносно ряду хвороб.

Запитання для самоконтролю

1. Розкажіть про промислові способи добування кисню.
2. З якими простими речовинами не реагує кисень?
3. Які сполуки називають оксидами? Чим вони відрізняються від пероксидів?
4. Наведіть приклади кислотних, основних та амфотерних оксидів елементів VI групи.
5. Як добувають озон? Структура молекули озону. Чому озон більш активний окисник, ніж кисень?
6. Вкажіть можливі ступені окиснення елементів підгрупи Сульфуру. Як змінюється стійкість сполук цих елементів у вищому ступені окиснення?
7. З якими кислотами реагує S і Se? Чи реагують вони з лугами?
8. Як змінюються окисно-відновні властивості, термічна стійкість та сила кислот у ряду H_2S , H_2Se , H_2Te ?

9. Які оксиди відомі для Сульфуру? Як отримати SO_3 ? Опишіть властивості оксидів Сульфуру.
10. Порівняйте властивості розведеної і концентрованої сульфатної кислоти.
11. Опишіть методи добування металічних хрому, молібдену і вольфраму. Їх практичне використання.
12. Які ступені окиснення — $E(\text{III})$ чи $E(\text{VI})$ — більш стійкі для хрому, молібдену і вольфраму?
13. Наведіть приклади хімічних реакцій, в яких сполуки хрому(VI) виявляють сильні окисно-відновні властивості.
14. Хром оксид Cr_2O_3 за звичайних умов не розчиняється у водних розчинах кислот і лугів. За яких умов виявляється амфотерність Cr_2O_3 ?

РОЗДІЛ 13 ЕЛЕМЕНТИ П'ЯТОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика. Головну підгрупу елементів п'ятої групи утворюють елементи Нітроген і Фосфор та Арсен, Стийбій, Бісмут. Отже, підгрупа Нітрогену починається типовим неметалом і завершується металом. Побічна підгрупа має три елементи: Ванадій, Ніобій і Тантал.

Усі елементи головної підгрупи мають на останньому енергетичному рівні по п'ять електронів ns^2np^3 , що зумовлює здатність цих елементів утворювати сполуки з максимальним ступенем окиснення $5+$, а крім того, можливість приєднувати три електрони і виявляти у своїх сполуках ступінь окиснення $3-$. Крім максимального ступеня окиснення $5+$ для елементів головної підгрупи характерний ступінь окиснення $3+$. У межах підгрупи здатність утворювати сполуки з таким ступенем окиснення зростає зверху вниз, тому в більшості своїх сполук Бісмут має ступінь окиснення $3+$. Сполуки Bi^{5+} є зазвичай сильними окисниками, відновлюючись в окисно-відновних реакціях до Bi^{3+} . Оскільки зі збільшенням радіусів атомів їх спорідненість до електрона зменшується, то стійкість сполук зі ступенем окиснення $3-$ зменшується від Нітрогену до Бісмуту.

Для елементів головної підгрупи менш характерними є інші ступені окиснення, крім $5+$, $3+$ і $3-$. Нітроген і меншою мірою Фосфор можуть утворювати сполуки, в яких вони мають ступені окиснення $4+$, $2+$ та ін. Деякі властивості елементів підгрупи Нітрогену наведено у табл. 32.

Елементи побічної підгрупи — Ванадій, Ніобій і Тантал мають на останньому енергетичному рівні один (Ніобій) або два (Ванадій, Тантал) електрони, тому внаслідок низьких значень електронегативностей ці хімічні елементи здатні лише втрачати їх, утворюючи сполуки з позитивним ступенем окиснення. В електронних конфігураціях атомів підгрупи Ванадію в основному електронному стані $V - [\text{Ar}]3d^34s^2$, $\text{Nb} - [\text{Kr}]4d^45s^1$ і $\text{Ta} - [\text{Xe}]4f^45d^36s^2$ бачимо, що валентними є останній і передостанній енергетич-

Таблиця 32. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Нітрогену

Хімічний елемент	Електронна конфігурація	Радіус атома, нм	Електронегативність (за Полінгом)	Температура, °С	
				топлення	кипіння
Нітроген	$1s^2 2s^2 2p^3$	0,071	3,04	-210	-196
Фосфор	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	0,130	2,19	44,1(білий)	257(білий)
Арсен	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	0,148	2,18	757(3,65 МПа)	615
Стибій	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	0,161	2,05	603,5	1634
Бісмут	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	0,182	2,02	271,3	1552

ні рівні $(n - 1)d$ і ns , на яких перебувають п'ять електронів. Тому елементи побічної підгрупи у своїх сполуках також виявляють максимальний ступінь окиснення 5+. Здатність цих елементів утворювати п'ятивалентні сполуки зростає від Ванадію до Танталу. Ванадій здатний утворювати також сполуки зі ступенями окиснення 1-, 0, 1+, 2+, 3+, 4+. Останні три досить звичні, тому Ванадій деякою мірою за своїми властивостями нагадує Хром, який утворює сполуки зі ступенями окиснення 2+ і 3+.

§ 108. НІТРОГЕН (p-елемент)

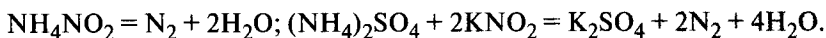
Нітроген досить поширений у природі (ще одну назву азот — «нежиттєвий» дав цьому елементу А. Лавуазьє за те, що молекулярний азот, на відміну від кисню, не здатний підтримувати життя). Його вміст у земній корі та атмосфері становить близько 0,002 %.

Природний нітроген має два стійких нукліди: $^{14}_7\text{N}$ (99,635 %) і $^{15}_7\text{N}$ (0,365 %).

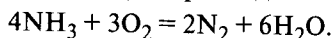
Атмосферне повітря, що містить 75,6 % вільного азоту, є основним джерелом азоту. У зв'язаному стані нітроген малопоширений у природі. Винятком є поклади чилійської селітри NaNO_3 , на яку багаті прибережні райони Чилі. Невеликі кількості нітрогену у вигляді сполук NH_3 , NO , HNO_3 містяться в повітрі і є наслідком гниття нітрогенвмісних органічних сполук. Значна кількість нітрогену входить до складу білків рослинного і тваринного походження.

Добування, властивості, застосування. Основну масу азоту N_2 (динітрогену) добувають з рідкого повітря фракційною перегонкою. Оскільки азот має нижчу температуру кипіння (-196°C), ніж кисень (-183°C), то при нагріванні рідкого повітря насамперед випаровується азот, а рідке повітря збагачується киснем.

У лабораторних умовах невеликі кількості чистого азоту можна добути нагріванням концентрованого розчину амоній нітриту або суміші сульфату амонію і нітриту лужного металу:



Азот можна добути з амоніаку та інших нітрогенвмісних сполук під час їх окиснення, розкладання тощо, наприклад:



Азот — безбарвний газ, без запаху і смаку, погано розчиняється у воді, легший за повітря: маса 1 л азоту за нормальних умов дорівнює 1,257, повітря — 1,293 г. Азот не підтримує процесу дихання, тому отримав назву нежиттєдіяльного.

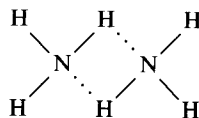
За звичайних умов азот досить пасивний. Інертність азоту зумовлена високою стійкістю його молекули, в якій атоми утримуються потрійним ковалентним зв'язком: 2p-підрівень атома нітрогену має три неспарених електрони, які утворюють σ - і два π -зв'язки. Енергія такого потрійного зв'язку досить велика і становить 941 кДж. Тому навіть за температури 3000 °C ступінь термічної дисоціації молекулярного азоту дорівнює лише 0,1 %.

За звичайних умов азот реагує лише з деякими активними металами, наприклад літієм, утворюючи сполуку Li_3N .

Сполуки нітрогену з водородом та їх похідні. Нітроген утворює кілька сполук з водородом. Найбільше значення має амоніак.

Амоніак. Фізичні властивості, добування, застосування. Амоніак NH_3 — безбарвний газ із різким запахом. Він значно легший за повітря: маса 1 л його дорівнює 0,77 г. За тиску 8,61 МПа і температури 20 °C він зріджується на безбарвну рухливу рідину, температура кипіння якої $-33,4$ °C. Легкість

перетворення NH_3 (газ) $\rightarrow \text{NH}_3$ (рідина) пояснюється асоціацією молекул амоніаку внаслідок утворення водневих зв'язків:



Залежність температур кипіння водневих сполук елементів головних підгруп IV—VII груп періодичної системи від номера періоду зображено на рис. 76. За наявності міжмолекулярних водневих зв'язків (NH_3 , H_2O , HF) спостерігається аномальний хід цієї залежності.

На початку XX ст. було запропоновано два методи добування

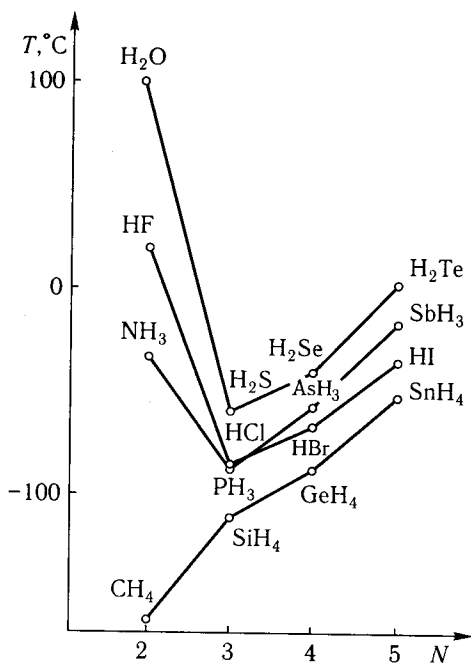
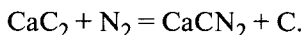


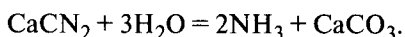
Рис. 76. Залежність температур кипіння водневих сполук елементів головних підгруп IV—VII груп від номера періоду

Рис. 77. Залежність виходу аміаку від тиску і температури

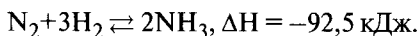
амоніаку. За ціанамідним методом (1904 р.) спочатку отримують кальцій карбід CaC_2 , який за температури 800°C взаємодіє з азотом, утворюючи кальцій ціанамід:



Так, CaCN_2 під дією водяної пари під тиском у кілька атмосфер розкладається з утворенням амоніаку і кальцій карбонату:

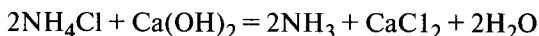


Більш продуктивним є метод прямого синтезу амоніаку (1913 р.):

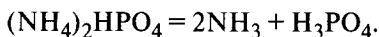


Основна умова прискорення прямої реакції — збільшення тиску в цій системі. Якщо розглядати наведене вище рівняння, то, згідно з принципом Ле Шательє, нагрівання газової суміші прискорює швидкість оберненої реакції, оскільки утворення амоніаку є екзотермічним процесом. Підвищення тиску збільшує швидкість прямої реакції. Крім того, виявилося, що синтез амоніаку з азоту і водню є каталітичною реакцією: наявність каталізатора — губчастого металічного заліза з домішками оксидів калію та алюмінію як промоторів — підвищує швидкість прямої реакції, що дає змогу знизити температуру реагуючої суміші, а отже, збільшити вихід амоніаку. Промотори — це речовини, які, не будучи каталізаторами, підвищують активність каталізатора. Так, на рис. 77 показано, як змінюється вихід амоніаку залежно від тиску і температури.

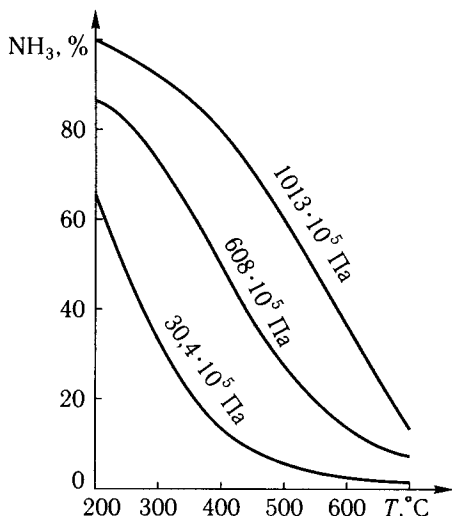
У лабораторії невеликі кількості амоніаку добувають, діючи основами на солі амонію:



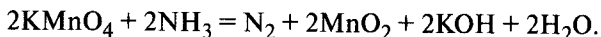
або термічним розкладанням солей амонію нелетких кислот-неокисників



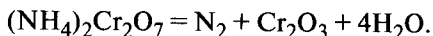
Амоніак застосовують для добування нітратної кислоти, амоніачної води, сечовини (карбаміду) та солей амонію, які використовують як мінеральні добрива, зокрема амофосу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, діамфосу $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, нітрату амонію (амоніачної селітри) NH_4NO_3 . Рідкий амоніак використовують у промислових холодильних установках, як розчинник, для синтезу різних сполук тощо.



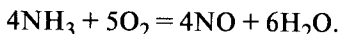
Хімічні властивості амоніаку. Оскільки нітроген в NH_3 має ступінь окиснення 3—, то амоніак може бути лише відновником і здатний окиснюватися киснем, гідроген пероксидом, калій перманганатом, хлором, бромом та іншими сильними окисниками, наприклад:



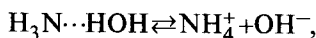
Окиснення також часто відбувається під час розкладання солей амонію кислотами-окисниками:



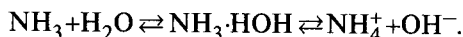
За наявності платинового або платино-родієвого каталізатора і за температури 750—900 °С амоніак окиснюється киснем повітря до нітроген(II) оксиду:



Цю реакцію покладено в основу промислового методу добування нітратної кислоти. Без каталізатора амоніак окиснюється до вільного азоту. Амоніак добре розчиняється у воді: за температури 20 °С в одному об'ємі води розчиняється близько 750 об'ємів амоніаку. Висока розчинність амоніаку у воді пояснюється утворенням водневого зв'язку між молекулами NH_3 і H_2O , який за силою наближається до донорно-акцепторного. Оскільки молекула амоніаку — краший акцептор протона, ніж вода, то в розчині спостерігається рівновага:

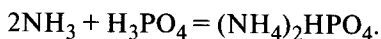
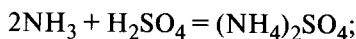


або



Цим пояснюється те, що водні розчини амоніаку мають слабколужну реакцію. Константа дисоціації гідрату амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ за температури 25 °С дорівнює $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Висока донорна здатність атома Нітрогену амоніаку зумовлює легкість взаємодії амоніаку з кислотами з утворенням солей амонію:

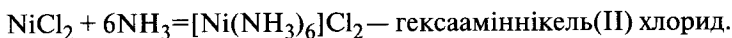
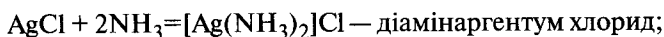


Термічна стійкість солей амонію залежить від сили кислоти: зі збільшенням сили кислоти зростає термічна стійкість солей.

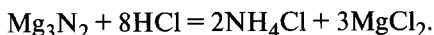
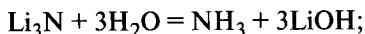
За розчинністю та іншими властивостями солі амонію подібні до відповідних солей лужних металів, зокрема калію, внаслідок близькості розмірів їх йонних радіусів. Наприклад, хлорати калію й амонію погано розчиняються у воді та органічних розчинниках, їх сульфати утворюють галуни із сульфатами тривалентних металів такого складу: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ тощо.

Найважливішими солями амонію є амоній хлорид NH_4Cl («нашатир»), амоній нітрат NH_4NO_3 , амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та амоній сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Амоній хлорид використовують для паяння металів, як електродит у сухих батареях, у виробництві соди, медицині тощо. Амоній карбонат застосовують у практиці хімічних лабораторій, хлібопекарській промисловості, а сульфат і нітрат амонію переважно як мінеральні добрива.

Як донор неподіленої пари електронів амоніак утворює комплексні сполуки, які називають комплексними амоніакатами, або амінокомплексами, наприклад:



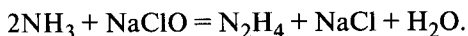
Атоми гідрогену амоніаку здатні заміщуватися на метали та на активні неметали, наприклад галогени. За повного заміщення атомів гідрогену металом утворюються *нітриди* металів. Нітриди активних металів енергійно реагують з водою і кислотами, утворюючи відповідно амоніак або сіль амонію:



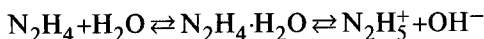
Неповне заміщення атомів гідрогену амоніаку зумовлює утворення *амідів* (NaNH_2 — натрій амід) або *імідів* (Na_2NH — натрій імід) металів. Натрій амід, зокрема, використовують для добування синтетичних індиго та вітаміну А.

З галогенами амоніак утворює продукти часткового або повного заміщення гідрогену на галоген, наприклад хлорамін NH_2Cl і тригалогеніди нітрогену NX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Хлорамін використовують у медицині для дезінфекції, оскільки він гідролізує у водному розчині з утворенням сильного окисника — хлоратної(I) кислоти.

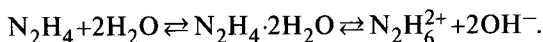
Гідразин N_2H_4 можна розглядати як продукт заміщення атома Гідрогену амоніаку на аміногрупу NH_2 . Його отримують окисненням амоніаку за наявності желатини для сповільнення процесу окиснення:



Гідразин — безбарвна рідина з температурами топлення 2°C і кипіння $113,5^\circ\text{C}$. Висока температура кипіння зумовлена утворенням водневих зв'язків між молекулами гідразину $\text{H}_4\text{N}_2 \dots \text{H}_4\text{N}_2$. З водою він змішується у будь-яких співвідношеннях. Водні розчини гідразину мають лужну реакцію:



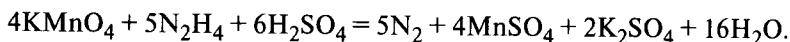
або



Подібно до амоніаку атоми нітрогену в молекулі гідразину мають по одній неподіленій парі електронів, тому гідразин з кислотами утворює *солі*

гідразонію, наприклад гідразоній хлорид $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ і дихлорид $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$, гідразоній сульфат $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ та ін. Солі гідразонію(1+) і гідразонію(2+) — це білі кристалічні речовини.

Оскільки ступінь окиснення нітрогену в гідразині та солях гідразонію дорівнює 2–, тому в окисно-відновних реакціях ці сполуки здебільшого є відновниками:

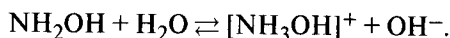


Гідроксиламін NH_2OH — це гідрогенвмісна сполука нітрогену, яку можна розглядати як продукт заміщення одного атома гідрогену в NH_3 на гідроксильну групу або гідрогену води на аміногрупу. Це біла кристалічна речовина з температурою топлення 33°C .

Гідроксиламін добувають відновленням нітратної кислоти атомарним воднем у процесі електролізу:



Водні розчини гідроксиламіну мають слабколужну реакцію:



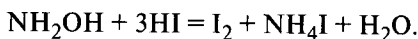
Із кислотами він утворює *солі гідроксиламонію*:



Ступінь окиснення нітрогену в гідроксиламіні дорівнює 1–, тому він виявляє відновні властивості (в лужному середовищі). Однак за наявності сильних відновників може бути як окисник (у кислому середовищі):



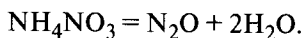
Відновник



Окисник

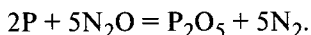
Оксиди нітрогену та їх похідні. З киснем нітроген утворює такі оксиди: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4) і N_2O_5 . Крім того, відомий пероксид нітрогену NO_3 . Безпосередньо з киснем азот взаємодіє лише за високої температури ($3000\text{--}3500^\circ\text{C}$) з утворенням нітроген(II) оксиду.

Нітроген(I) оксид N_2O добувають нагріванням амоній нітрату:



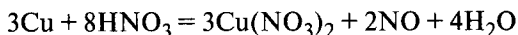
N_2O — безбарвний газ із приємним запахом та солодкуватим смаком. Виявляє своєрідну фізіологічну дію, за що отримав назву «веселий газ», або «газ-веселун». У суміші з киснем його використовують у медицині як наркотичний засіб.

N_2O — ендотермічна сполука, легко розкладається під час нагрівання на азот і кисень. Тому речовини, що мають високу спорідненість до кисню, горять в атмосфері N_2O :

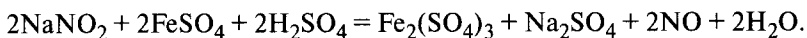


Нітроген(I) оксид належить до несолетворних оксидів.

Нітроген(II) оксид NO добувають у лабораторних умовах взаємодією 30—35 %-го розчину нітратної кислоти з мідними ошурками:

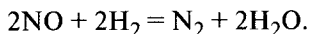


або відновленням нітритів у кислому розчині

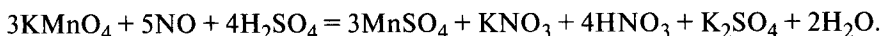


У великих кількостях цей оксид добувають каталітичним окисненням амоніаку.

NO — безбарвний газ. Рідкий NO кипить за температури $-151,8^\circ C$, а твердне за температури $-163,7^\circ C$, погано розчиняється у воді. NO — несолетворний оксид, але хімічно активний. В окисно-відновних перетвореннях NO може бути і як окисник, і переважно як відновник. Наприклад, з воднем NO утворює гримучу суміш, яка під час нагрівання вибухає:



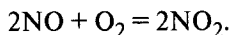
Сильні окисники можуть окиснювати NO до нітратної кислоти або її солей:



Кисень перетворює NO на NO_2 , а з галогенами NO утворює сполуки NOX , де $X = F, Cl, Br$. Сполуки NOX називають *нітрозилгалогенідами*. За хімічними властивостями вони належать до галогенангідридів. Так, нітрозилхлорид $NOCl$ гідролізує, утворюючи HNO_2 і HCl , а з лугами утворює дві солі:



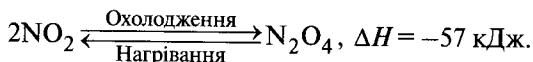
Нітроген(IV) оксид NO_2 . Нітроген(II) оксид NO легко окиснюється киснем з утворенням NO_2 :



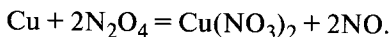
Це промисловий метод добування NO_2 , з якого потім отримують нітратну кислоту. У невеликих кількостях у лабораторії NO_2 добувають термічним розкладанням плюмбум нітрату або взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою:



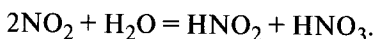
NO_2 — бурий, отруйний газ, легко зріджується на безбарвну рідину, яка кипить за температури $21,3^\circ\text{C}$ і твердне за температури -11°C з утворенням безбарвних кристалів. Легкість переходу NO_2 в рідину, а потім у твердий стан зумовлюється його димеризацією:



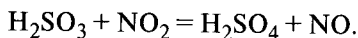
Рідкий N_2O_4 у суміші з органічними розчинниками використовують для добування безводних нітратів, які з водних розчинів кристалізуються у вигляді кристалогідратів:



У кислотно-основних перетвореннях NO_2 і N_2O_4 діють як кислотні оксиди:



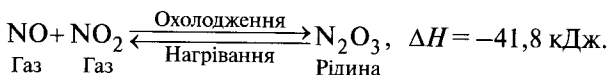
В окисно-відновних процесах NO_2 переважно діє як окисник:



За наявності сильних окисників він може бути як відновник:

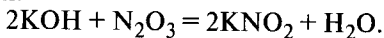


Нітроген(III) оксид N_2O_3 відомий у твердому стані (топиться за температури -102°C). Його можна отримати охолодженням еквімолекулярної суміші газів NO і NO_2 , яка за температури $< 0^\circ\text{C}$ перетворюється на інтенсивно-синю рідину:

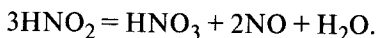


У рідкому стані цей оксид значною мірою дисоціює.

Під час розчинення N_2O_3 у воді утворюється нітратна(III) або нітритна кислота HNO_2 , а під час взаємодії його (або еквімолекулярної суміші NO і NO_2) з основами утворюються солі цієї кислоти, які називають нітратами(III) або нітритами:



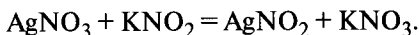
Нітритна кислота HNO_2 — слабкий електроліт ($K = 6,9 \cdot 10^{-4}$). Вона відома лише у водному розчині, але водні розчини HNO_2 нестійкі й розкладаються



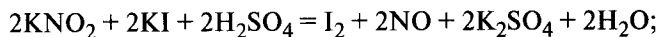
На відміну від кислоти її солі досить стійкі. Так, нітрити лужних і лужноземельних металів отримують термічним розкладанням відповідних нітратів:



Нітрити інших металів можна синтезувати за реакцією подвійного обміну:



В окисно-відновних процесах нітритна кислота та її солі виявляють як окисну, так і відновну функції:

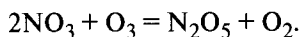
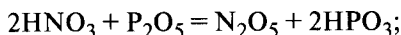


Окисник



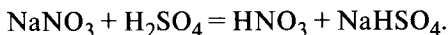
Відновник

Нітроген(V) оксид N_2O_5 з водою утворює нітратну кислоту HNO_3 . Тому його добувають обережним зневодненням кислоти фосфор(V) оксидом або окисненням нітроген(IV) оксиду озоном:

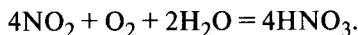


N_2O_5 — біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на нітроген(IV) оксид і кисень. Тому N_2O_5 — сильний окисник. З водою він утворює нітратну кислоту.

Нітратна (азотна) кислота HNO_3 — одна з найважливіших сполук нітрогену. Тривалий час її добували лише методом, що ґрунтується на обробленні чилійської селітри NaNO_3 концентрованою сульфатною кислотою:

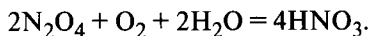


Сучасний промисловий метод добування нітратної кислоти полягає в розчиненні суміші нітроген(IV) оксиду і кисню у воді:

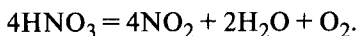


За цим методом добувають 65—70 %-й розчин кислоти, густина якого становить 1,4—1,42 г/см³.

Більш концентровану нітратну кислоту можна отримати дистиляцією (перегонкою) 65 %-го розчину кислоти з концентрованою сульфатною кислотою, яка є водовідбирним засобом, а також розчиненням рідкого N_2O_4 у воді або розведеній азотній кислоті за наявності кисню:



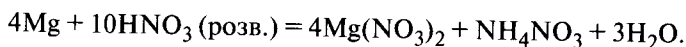
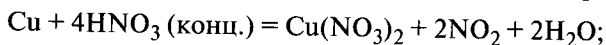
Чиста HNO_3 — безбарвна рідина, густина якої 1,52 г/см³, температури кипіння і топлення відповідно становлять 84 і $-41,6$ °С. Димуча HNO_3 (100 %-ва) уже за кімнатної температури під дією світла частково розкладається з утворенням NO_2 :



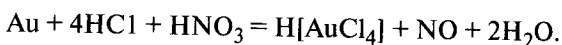
Тому спочатку вона жовтіє, а потім стає бурою.

Концентрована нітратна кислота — сильний окисник. Проте золото, платина, родій, іридій та інші малоактивні метали з нею не взаємодіють. Алюміній, хром і залізо вона пасивує, утворюючи стійкі проти дії кислот оксидні плівки.

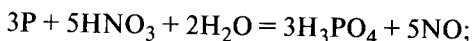
Взаємодія з металами зазвичай відбувається з відновленням нітрогену. Залежно від концентрації кислоти та активності металу можуть утворюватися різні продукти відновлення, тобто від N^{4+} до N^{3-} , наприклад:



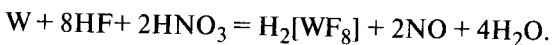
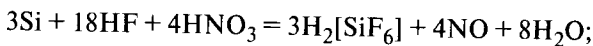
Суміш концентрованих кислот HCl і HNO_3 розчиняє такі малоактивні метали, як золото і платину:



В нітратній кислоті окиснюються багато неметалів та деякі метали, які утворюють при цьому кисневмісні кислоти:



Суміш концентрованих нітратної та флуороводневої кислот використовують для розчинення тих металів і неметалів, які утворюють стійкі розчинні флуоридні координаційні сполуки, наприклад:



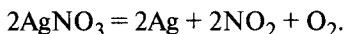
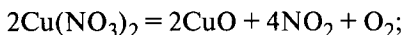
Концентрована нітратна кислота енергійно взаємодіє з органічними речовинами, окиснює або нітрує їх. Наприклад, нітробензен, тринітротолуен, нітрогліцерин — це продукти нітрування відповідно бензолу, толуену та гліцерину. Нітробензен використовують як розчинник та для виробництва барвників, а тринітротолуен і нітрогліцерин — для добування вибухових речовин.

У великих кількостях нітратну кислоту використовують для виробництва азотних добрив і сульфатної кислоти (за нітрозним методом), для виготовлення целюлозних лаків, нітроемалей тощо.

Солі нітратної кислоти — *нітрати* — називають також *селітрами*: NH_4NO_3 — амоніачною, KNO_3 — калієвою, $NaNO_3$ — натрієвою. Всі нітрати добре розчиняються у воді.

Водні розчини нітратів не виявляють окисних властивостей. У сухому стані під час нагрівання нітрати є окисниками, оскільки термічне розкладання нітратів супроводжується виділенням кисню (нітрати лужних і луж-

ноземельних металів) або кисню та нітроген(IV) оксиду:



За останнім рівнянням розкладаються нітрати малоактивних металів — аргентуму, ауруму, ртуті та ін.

Нітрати амонію, натрію, калію і кальцію використовують як мінеральні добрива, а амоній нітрат, крім того, — для виробництва вибухових речовин (амоналів тощо).

Біологічна функція Нітрогену і токсична дія його сполук. У вигляді білкових речовин Нітроген входить до складу кожної рослини і тварини. Без білка немає життя, тому зрозуміло, яку важливу роль відіграє цей елемент.

Деякі сполуки нітрогену виявляють токсичну дію. Гостре отруєння амоніаком спричинює ураження очей і дихальних шляхів, ядуху і запалення легенів. Максимально допустимий вміст амоніаку в повітрі виробничих приміщень — 20,0 мг/м³. Всі оксиди нітрогену, за винятком N₂O, отруйні. Максимально допустимий вміст оксидів нітрогену в повітрі виробничих приміщень становить від 2 (NO₂) до 30 мг/м³ (NO).

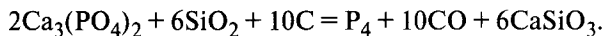
Дуже токсичними є гідразин, гідроксиламін та всі їх похідні, солі нітритної і нітратної кислот, але всі ці отруйні й екологічно шкідливі сполуки легко можна перетворити на порівняно нетоксичні нітрати і солі амонію, які використовують як азотні добрива, необхідні для підтримання родючості ґрунтів.

§ 109. ФОСФОР (р-елемент)

Поширення, добування, фізичні властивості, застосування. Фосфор належить до поширених у природі елементів (0,093 % маси земної кори). За поширеністю серед хімічних елементів він посідає тринадцяте місце. Фосфор — моноізотопний елемент; він має лише один природний нуклід.

У земній корі основна маса фосфору перебуває у вигляді його р'ятивалентних сполук. У вільному стані він не трапляється. Фосфор містить близько двохсот мінералів, з яких найважливішими є флуороапатит Ca₅(PO₄)₃F, гідроксоапатит Ca₅(PO₄)₃(OH), фосфорит Ca₃(PO₄)₂. Він трапляється також у метеоритах і морській воді.

У вигляді простої речовини фосфор добувають відновленням фосфориту коксом за наявності кварцового піску, який перетворює кальцій оксид на кальцій метасилікат. Процес відновлення проводять в електричних печах за температури 800 °С:



Пару фосфору конденсують під водою у вигляді білого фосфору.

Відомо кілька алотропних видозмін фосфору — біла, чорна і червона. Вважають, що червона видозміна є сумішшю близько шести різних видо-

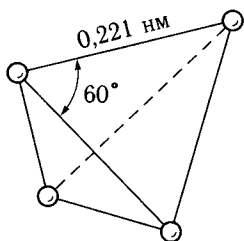


Рис. 78. Схема будови молекули P_4

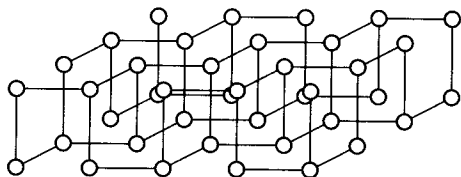
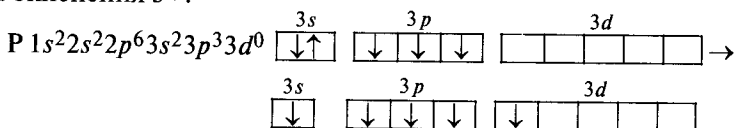


Рис. 79. Структура чорного фосфору

змін. Крім перелічених видозмін відомий ще й фіолетовий фосфор. У рідкому й твердому станах білий фосфор складається з тетраедричних молекул P_4 (рис. 78), між якими існує дисперсійна форма міжмолекулярного зв'язку. Тому білий фосфор має низьку температуру топлення ($44,1^\circ\text{C}$). Білий фосфор не розчиняється у воді (щоб запобігти окисненню, його зберігають під водою), добре розчиняється у деяких органічних розчинниках (карбон дисульфіді CS_2 , бензолі, діетиловому етері). Червоний фосфор добувають нагріванням білого фосфору без доступу повітря за температури $220\text{--}370^\circ\text{C}$. На відміну від білого фосфору червоний фосфор не світиться в темряві, стійкий на повітрі й спалахує лише за температури 260°C . Червоний фосфор має змінну густину ($2,0\text{--}2,4\text{ г/см}^3$), оскільки він є сумішшю кількох видозмін, з яких переважає фіолетова форма. Ця алотропна видозміна має густину $2,96\text{ г/см}^3$ і температуру топлення 523°C . Чорний фосфор можна добути нагріванням білого фосфору за температури $200\text{--}220^\circ\text{C}$ під тиском 1220 МПа . Він стійкий на повітрі за звичайних температур, але за температури 490°C спалахує. Чорний фосфор — напівпровідник, за формою кристалів нагадує графіт і має шарувату будову (рис. 79). Як і червоний фосфор, чорний фосфор хімічно стійкіший, ніж білий.

Фосфор використовують для виготовлення сірників, синтезу фосфор-органічних сполук, засобів знищення шкідників сільського господарства. Сполуки фосфору з металами — фосфіди (GaP , InP тощо) є напівпровідниками.

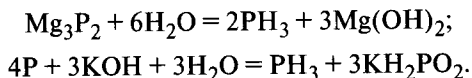
Хімічні властивості Фосфору. У своїх сполуках фосфор може виявляти ступені окиснення від 3— до 5+. Наявність вільних $3d$ -орбіталей у фосфору зумовлює можливість утворення стійких сполук з максимальним ступенем окиснення 5+:



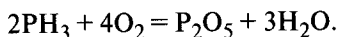
Менш стійкими є сполуки зі ступенями окиснення 3+, 1+ і 3-. Характерне координаційне число для сполук фосфору — 4, а з флуоридом — 6, наприклад $H[PF_6]$.

З усіх алотропних видозмін фосфору найактивнішою є біла, оскільки енергія зв'язку між атомами фосфору в молекулі P_4 невелика і становить 201 кДж. Ось чому білий фосфор є активним неметалом вже за звичайних умов.

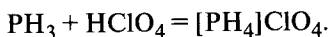
Сполуки фосфору з гідрогеном. Фосфор утворює кілька водневих сполук. Одна з них PH_3 , яку називають *фосфіном*, є аналогом водневої сполуки нітрогену — амоніаку. Безпосередньо взаємодія між фосфором і воднем відбувається повільно, тому фосфін добувають гідролізом фосфідів активних металів або взаємодією білого фосфору з лугами:



Фосфін — безбарвний газ, дуже отруйний. Зріджений фосфін кипить за температури $-88^\circ C$, а твердне за температури $-133^\circ C$, горить на повітрі, утворюючи P_2O_5 :



Подібно до амоніаку фосфін утворює солі, але тільки із сильними кислотами ($HClO_4$, HCl , HI), які називають солями фосфонію:



Із слабкими кислотами фосфін солей не утворює, оскільки його електрондонорна функція значно слабша, ніж амоніаку. Внаслідок цього солі фосфонію нестійкі, тому розкладаються вже під час розчинення їх у воді з утворенням фосфіну і відповідної кислоти.

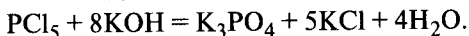
Крім газуватого за звичайних умов фосфіну для фосфору відомий *дифосфан* (або *дифосин*) P_2H_4 — жовта рідина з температурою кипіння $63^\circ C$, яка за складом подібна до гідразину N_2H_4 , і тверда жовта речовина $(PH)_x$, яка має ланцюгову будову:



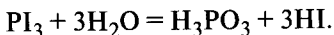
Водневі сполуки фосфору та їх похідні — сильні відновники.

Галогеніди фосфору відомі для три- і п'ятивалентного фосфору, за винятком PI_5 . Вони утворюються за безпосередньої взаємодії фосфору з галогенами. За фізичними властивостями галогеніди фосфору — це гази (PF_3 , PF_5), рідини (PCl_3 , PBr_3) або тверді речовини (PCl_5 , PBr_5). Стійкість цих сполук зменшується від флуору до йоду, що пояснюється зменшенням електронегативності галогенів у цьому самому напрямі.

За хімічними властивостями галогеніди фосфору є галогенангідридами. Вони взаємодіють з водою, утворюючи дві кислоти, а з лугами — дві солі:

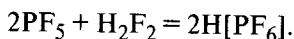


Галогеніди PBr_3 і PI_3 використовують для добування бромідної і йодидної кислот, наприклад,

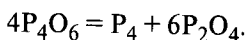


Леткі HBr і HI відганяють під вакуумом і розчиняють у воді.

Оскільки фосфор у своїх сполуках має координаційне число 4 або 6, то *пентагалогеніди* можна розглядати як координаційні сполуки, наприклад, PBr_5 як $[\text{PBr}_4]\text{Br}$, а твердий PCl_5 як $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$. Фосфор пентафлуорид взаємодіє з флуороводновою кислотою, утворюючи сильну *гексафлуоридофосфатну кислоту*, хоча відомо, що H_2F_2 є слабкою кислотою:



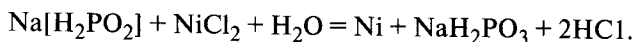
Кисневі сполуки фосфору та їх похідні. З киснем фосфор утворює три сполуки: P_2O_5 , P_2O_3 і PO_2 . Тверді кисневі сполуки фосфору мають молекулярну ґратку, у вузлах якої містяться молекули P_4O_{10} , P_4O_6 і P_2O_4 . Тому правильніше писати формули оксидів фосфору не P_2O_5 , P_2O_3 і PO_2 , а відповідно P_4O_{10} , P_4O_6 і P_2O_4 . Оксиди P_4O_6 і P_4O_{10} утворюються внаслідок взаємодії фосфору з киснем. Перший оксид утворюється у разі повільного окиснення фосфору або окисненням без надлишку кисню. Оксид P_2O_4 добувають термічним розкладанням P_4O_6 у запаяній посудині:



Усі оксиди фосфору — тверді речовини, які можуть існувати в кількох алотропних видозмінах; P_2O_5 має високу спорідненість до води, тому його використовують як осушувач газів, розчинників і твердих речовин. Під час добування деяких хімічних сполук його використовують як водовідбирний засіб, наприклад N_2O_5 , Cl_2O_7 із відповідних кислот.

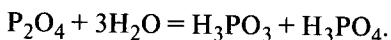
Фосфатна (I), або гіпофосфітна, кислота H_3PO_2 — безбарвна кристалічна речовина з температурою топлення 27°C , яка добре розчиняється у воді. Водні розчини цієї кислоти мають сильнокислу реакцію. H_3PO_2 — одноосновна кислота, тому її формулу записують як $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$. Величина константи дисоціації ($K = 0,06$) показує, що ця кислота досить сильна.

Солі H_2PO_2 називають *гіпофосфітами*. Їх використовують як сильні відновники, наприклад у процесі хімічного нікелювання:



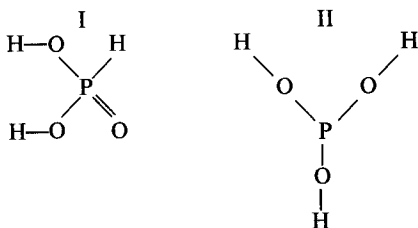
Окисні властивості для H_3PO_2 та її солей не характерні.

Оксид P_2O_3 з водою утворює фосфатну (III), або фосфітну, кислоту H_3PO_3 , температура топлення якої $70,1^\circ\text{C}$. Ця кислота та еквімолярна їй кількість ортофосфатної кислоти утворюються під час розчинення P_2O_4 у воді:



Отже, цей оксид подібний до NO_2 (N_2O_4).

Будову молекули H_3PO_3 можна зобразити двома графічними формулами:

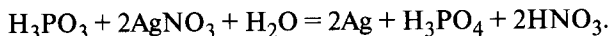


Кислоті відповідає форма I, тоді як солі фосфати(III) (фосфіти) можна добути для обох форм.

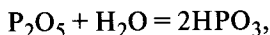
$\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ — кислота середньої сили: стадійні константи дисоціації K_1 і K_2 відповідно дорівнюють $3,1 \cdot 10^{-2}$ і $1,6 \cdot 10^{-7}$. Під час нагрівання фосфітної кислоти або її концентрованих розчинів вона розкладається за рівнянням реакції самоокиснення-самовідновлення:



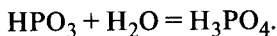
Фосфітна кислота та її солі досить сильні відновники й окиснюються до H_3PO_4 або її солей:



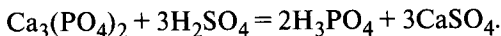
Оксиду P_2O_5 (P_4O_{10}) відповідають кислоти п'ятивалентного фосфору: метафосфатної HPO_3 , дифосфатної $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та ортофосфатної H_3PO_4 . Під час розчинення P_2O_5 в холодній воді утворюється метафосфатна кислота HPO_3 :



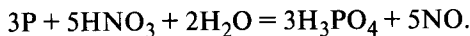
яка у процесі нагрівання з водою приєднує ще одну молекулу води і перетворюється на ортофосфатну кислоту:



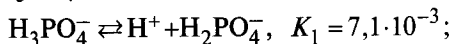
Ортофосфатна кислота — найважливіша з усіх кислот фосфору. В промисловості її добувають взаємодією концентрованої сульфатної кислоти з кальцій фосфатом:

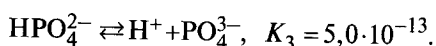


Чисту ортофосфатну кислоту добувають окисненням фосфору нітратною кислотою:



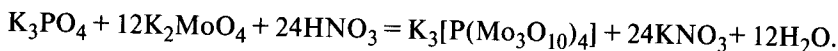
Безводна H_3PO_4 — безбарвні кристали, добре розчинні у воді. Як трьохосновна кислота H_3PO_4 дисоціює поетапно:





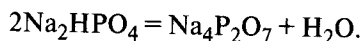
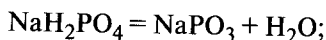
Величина константи K_1 доводить, що за першою стадією дисоціації H_3PO_4 утворюється кислота середньої сили, а йони H_2PO_4^- і HPO_4^{2-} — це слабкі кислоти.

Ортофосфатна кислота легко утворює гетерополікислоти та їх солі внаслідок заміщення атома кисню кислоти на аніони інших ізополікислот, наприклад тримолібдатної $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ або тривольфраматної $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$:

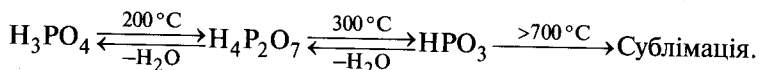


Процес утворення солей жовтої тетракістримолібдатоортофосфатної кислоти широко застосовують для виявлення і кількісного визначення Фосфору в мінералах і рудах.

Як трьохосновна, ортофосфатна кислота утворює кислі й середні солі, наприклад NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 і Na_3PO_4 . Якщо середні солі термічно стійкі, то кислі під час нагрівання розкладаються з утворенням солей мета- і дифосфатної кислот:

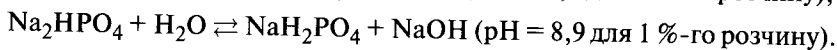
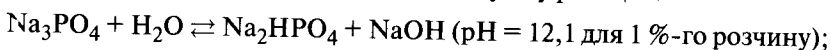


Ортофосфатна кислота під час нагрівання поступово відщеплює воду:



Кислі солі — *дигідрогенфосфати* — розчинні у воді. Із гідрогенфосфатів і середніх солей добре розчиняються лише солі лужних металів та амонію. Більшість середніх ортофосфатів погано розчиняються у воді, наприклад природний фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Розчини солей лужних металів мають лужну реакцію:



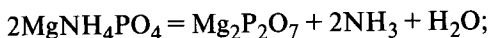
Окисні властивості для ортофосфатної кислоти та її солей не характерні. Лише за високої температури вона повільно реагує з металами і навіть із золотом та платиною.

Метафосфатна кислота HPO_3 — безбарвна склоподібна речовина з температурою топлення 40°C . Кислота та її солі полімеризовані. Їх склад відповідає формулам $(\text{HPO}_3)_n$ і $(\text{MePO}_3)_n$, де *Me* — одновалентний метал. Для кислоти $n = 3 \dots 8$. Відомі триметафосфатна $(\text{HPO}_3)_3$ і тетраметафосфатна $(\text{HPO}_3)_4$ кислоти. Серед солей найбільше вивченими є три- та гексамета-

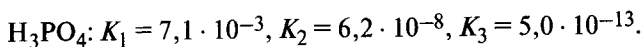
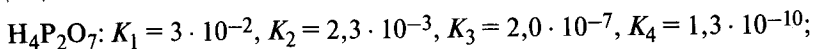
фосфати $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ і $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Поліметафосфатні кислоти та їх солі мають циклічну будову, а деякі з них можуть мати ланцюгову.

Поліметафосфатні кислоти $(\text{HPO}_3)_n$ та їх солі отруйні. Вони спричинюють зсідання білків. Це використовують для ідентифікації $(\text{HPO}_3)_n$ за наявності $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, яка з білками не утворює подібної реакції.

Дифосфатна кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — ізополікислота H_3PO_4 , в якій один атом кисню заміщений на аніон HPO_4^{2-} . Оскільки цю кислоту добувають нагріванням ортофосфатної кислоти, то іноді її називають *пірофосфорною*. Солі її також добувають термічним розкладанням ортофосфатної кислоти:

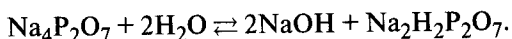


Дифосфатна кислота — прозора м'яка речовина з температурою топлення 61°C , яка добре розчиняється у воді; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — сильніша кислота, ніж H_3PO_4 , що стає зрозумілим після порівняння стадійних констант дисоціації обох кислот:



Як чотирьохосновна кислота, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ утворює лише двозаміщені кислі й середні солі, що пояснюється близькими значеннями констант стадійної дисоціації K_1 і K_2 та K_3 і K_4 .

Серед середніх дифосфатів розчинними є солі лужних металів, розчини яких мають лужну реакцію внаслідок їх гідролізу:



Розчини кислих солей дифосфатної кислоти мають $\text{pH} < 7$.

Солі дифосфатної кислоти широко застосовують в аналітичній хімії. Так, наявність Цирконію і Магнію визначають гравіметричним методом у вигляді сполук ZrP_2O_7 і $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Біологічна функція фосфору і токсична дія його сполук. Академік О. Є. Ферсман назвав Фосфор «елементом життя і думки». Справді, фосфор входить до складу всіх живих організмів. Причому він є одним із найнеобхідніших «елементів життя», оскільки входить до найважливіших з погляду функціонування живих організмів сполук, які відповідають за енергетичні процеси, нервову діяльність й передачу генетичної інформації, та кісткової тканини, що переважно і містить фосфор. Тіло людини у середньому містить 1,5 кг фосфору в сполуках, причому 1,4 кг входить до складу кісток, близько 100 г знаходиться в м'язах і близько 12 г — в нервах і мозку. Майже всі найважливіші фізіологічні процеси, які відбуваються в організмі, пов'язані з перетвореннями сполук фосфору. До складу кісток фосфор входить у вигляді кальцій фосфату. Зубна емаль — це також сполука фосфору, яка за складом і кристалічною будовою відповідає найважливішому мінералу фосфору — апатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$.

Як будь-який життєво необхідний елемент, фосфор здійснює колообіг у природі. З ґрунту він потрапляє до рослин, а з рослин — до організму людини і тварин. Потім знову повертається в ґрунт з екскрементами та після гниття померлих організмів. Однак із ґрунтів виноситься набагато більше фосфору, ніж повертається його знову. Так, у світі щороку з полів з урожаєм виноситься понад 10 млн т фосфору. Тому для відновлення родючості ґрунтів потрібно застосовувати фосфорні добрива — похідні фосфатної кислоти.

Однак фосфор утворює не лише корисні та необхідні для живої природи сполуки. Найсильніші отрути, пестициди і бойові отруйні речовини — це також сполуки фосфору. Наприклад, нервово-паралітичні речовини — зарин, зоман і V-гази, побутові й сільськогосподарські отрути.

Білий фосфор і його пара дуже токсичні: летальна доза для людини становить 0,1—0,15 г. Фосфор, що горить, спричинює болючі опіки, які тяжко загоюються і можуть спричинити загальне отруєння організму.

До сильно отруйних сполук належить сполука з воднем — фосфін PH_3 (зумовлює неприємний запах тухлої риби і трупного гниття). У разі отруєння ним насамперед уражується нервова система, зумовлюючи слабкість і конвульсії. Максимально допустимий вміст фосфору в повітрі виробничих приміщень становить 0,03 мг/м³.

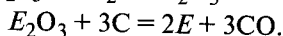
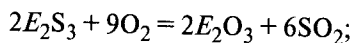
Сильними отрутами є також оксиди фосфору з нижчими ступенями окиснення. Вони можуть утворюватися за нестачі кисню в зоні горіння. Фосфіди металів, фосфітна кислота та її солі належать до токсичних речовин, оскільки призводять до незворотного перетворення білка.

§ 110. ПІДГРУПА АРСЕНУ (p-елементи)

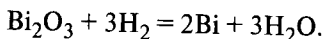
Фізичні властивості, добування, застосування. Масова частка Арсену, Стибію і Бісмуту в земній корі порівняно невелика: Арсену становить $5 \cdot 10^{-4} \%$, Стибію — $4 \cdot 10^{-4} \%$, Бісмуту — $2 \cdot 10^{-5} \%$. Арсен і Бісмут належать до моноізотопних елементів: у природі існують лише нукліди $^{75}_{33}\text{As}$ і $^{209}_{83}\text{Bi}$. Стибій має два нукліди — $^{121}_{51}\text{Sb}$ (57,25 %) і $^{123}_{51}\text{Sb}$ (42,75 %).

Елементи підгрупи Арсену в природі перебувають лише у зв'язаному стані і трапляються у вигляді сульфідів: аурипігменту As_2S_3 , реальгару As_4S_4 , арсенопіриту FeAsS , антимоніту Sb_2S_3 , бісмутину Bi_2S_3 тощо. Як продукт вивітрювання арсенових руд іноді трапляється арсеноліт As_2O_3 . Бісмут власних родовищ майже не утворює, а трапляється лише у сульфідних рудах інших металів, тоді як Арсен і Стибій мають власні родовища.

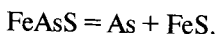
Із сульфідних руд E_2S_3 прості речовини арсену, стибію і бісмуту добувають за такими рівняннями:



Бісмут оксид відновлюють не вуглецем, а воднем:



Арсен добувають з арсенопіриту FeAsS , нагріваючи його без доступу кисню повітря:



Елементи підгрупи Арсену можуть існувати у вигляді кількох алотропних видозмін. Для Арсену і Стибію відомі *сіра (металічна), жовта (неметалічна) і чорна видозміни*, для Бісмуту неметалічна видозміна невідома, оскільки вона дуже нестійка.

За звичайних умов стійкі сірі видозміни всіх елементів підгрупи, які мають металічний вигляд, порівняно низькі температури топлення (див. табл. 32) і високу електропровідність, крихкі. Вони ізоморфні, мають шарувату структуру (рис. 80).

Арсен використовують для синтезу лікарських препаратів, отруйних речовин загальної дії, напівпровідників (галій арсеніду GaAs), які діють у широкому інтервалі температур (від мінусових до +500 °С). У стопах арсен використовують як легуючий матеріал, який підвищує їх твердість, міцність на розрив та антикорозійні властивості.

Стибій входить до складу легкоплавких стопів, наприклад бабітів (виробництво підшипників), друкарських стопів як добавка (1 %) до свинцю, значно підвищуючи його твердість.

Бісмут, як і стибій, використовують для виготовлення легкоплавких стопів з температурою топлення 60 °С, які використовують у запобіжниках і автоматичних вогнегасниках, в космічній техніці та ядерній енергетиці.

Хімічні властивості елементів підгрупи Арсену. Арсен, Стибій і Бісмут є повними електронними аналогами з конфігурацією зовнішнього енергетичного рівня ns^2np^3 .

У ряду As—Sb—Bi зменшується електронегативність цих елементів та збільшується радіус їх атома, що зумовлює зростання металічних властивостей у тому самому напрямі. Елементи мають ступені окиснення: 3-, 0, 3+ і 5+. При цьому вищий ступінь окиснення 5+ є найхарактернішим для Арсену, а ступінь окиснення 3+ — для Бісмуту. Тому сполуки As(III) часто виявляють відновні властивості, а Bi(V) — сильні окисники.

У ряду напруг As, Sb і Bi розміщуються між Гідрогеном і Купрумом, тому вони взаємодіють лише з кислотами-окисниками: HNO₃, концентрованою H₂SO₄, HClO₃ тощо. Бісмут під час взаємодії з цими кислотами утворює солі:



Подібно до фосфору арсен окиснюється нітратною кислотою до *ортоарсенатної кислоти* H₃AsO₄, а стибій — до нерозчинної у воді *стибатної кислоти*, склад якої можна подати формулою H[Sb(OH)₆], або формулою xSb₂O₅ · yH₂O. Концентрованою сульфатною кислотою арсен окиснюється до As₂O₃, а стибій — до Sb₂(SO₄)₃.

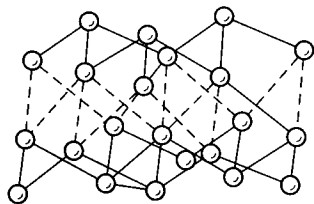
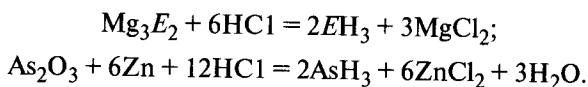
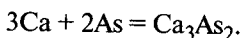


Рис. 80. Шарувата структура арсену, стибію і бісмуту

Гідрогенвмісні сполуки елементів підгрупи Арсену. Арсен, стибій і бісмут з гідрогеном утворюють гідриди — *арсин* AsH_3 , *стибін* SbH_3 , *бісмутин* BiH_3 . Їх добувають дією на арсеніди, стибіди і бісмутиди кислот-неокисників або відновленням їх сполук атомарним воднем:

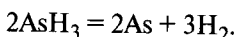


Сполуки, які називають арсенідами, стибідами і бісмутидами, можна у деяких випадках розглядати як продукти повного заміщення гідрогену EH_3 на активний метал. Їх добувають, нагріваючи арсен, стибій або бісмут з активними металами:



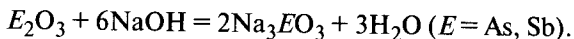
Арсеніди і стибіди *p*-елементів підгрупи Галію виявляють напівпровідникові властивості.

Гідриди Арсену, Стибію й Бісмуту за звичайних умов — гази зі специфічним неприємним запахом, дуже отруйні. Ці сполуки ендотермічні. Так, навіть AsH_3 легко розкладається на елементи:



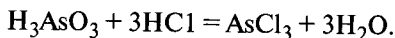
У ряду NH_3 — PH_3 — AsH_3 — SbH_3 — BiH_3 електронодонорна функція молекул послаблюється. Тому останні дві водневі сполуки взагалі не утворюють йонів на зразок EH_4^+ . Арсин за низьких температур утворює $[\text{AsH}_4]^+$ I внаслідок взаємодії AsH_3 і йодоводню.

Сполуки елементів підгрупи Арсену з Оксигеном та їхні похідні. Елементи підгрупи Арсену вже при нагріванні на повітрі легко утворюють оксиди складу E_2O_3 . Це тверді безбарвні (As_2O_3 , Sb_2O_3) або жовті (Bi_2O_3) речовини. За хімічними властивостями As_2O_3 — кислотний оксид, Sb_2O_3 — амфотерний, а Bi_2O_3 — основний. Тому їх гідроксиди відповідно мають кислотні (арсенітна кислота H_3AsO_3), амфотерні ($\text{Sb}(\text{OH})_3$) та основні ($\text{Bi}(\text{OH})_3$) властивості. Оксиди та гідроксиди Арсену і Стибію реагують з лугами, утворюючи солі орто- (H_3EO_3) або мета-кислот (HEO_2):



Оксид і гідроксид бісмуту з лугами не взаємодіють, а реагують лише з кислотами.

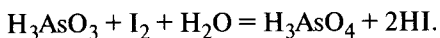
Оксид і гідроксид арсену(III) також виявляють деяку амфотерність, але кислотна функція у них є переважаною. Йони As^{3+} існують у значних кількостях лише в сильноокислому середовищі:



Ортоарсенітна кислота H_3AsO_3 в розчині перебуває у рівновазі з її метаформою (метаарсенітною кислотою HAsO_2), константа дисоціації якої

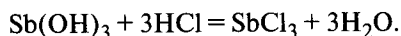
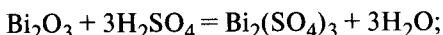
$K = 6 \cdot 10^{-10}$, тобто метаарсенітна кислота дуже слабка. Сртоарсенітна кислота також є слабкою кислотою, хоча константи дисоціації її не визначено. Відомо лише, що на відміну від H_3PO_3 вона є трьохосновною кислотою. Обидві кислоти арсену(III) у вільному стані не виділено, вони бувають лише в розчині. Їх солі відомі для більшості металів.

Ортоарсенітна кислота та її солі подібно до H_3PO_3 виявляють відновні властивості, тому відносно легко окиснюються, наприклад:

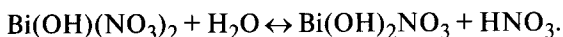
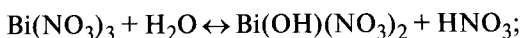


Відновні властивості сполук As(III) слабкіші, ніж похідних P(III).

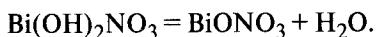
Оксиди й гідроксиди стибію(III) і бісмуту(III) утворюють з кислотами відповідні солі, наприклад:



Оскільки основні функції гідроксидів стибію і бісмуту виражені слабо, то солі цих елементів у водному розчині легко гідролізують з утворенням основних солей:



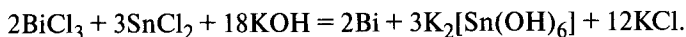
Основна сіль $Bi(OH)_2NO_3$ під час нагрівання відщеплює молекулу води, перетворюючись на оксосіль $BiONO_3$:



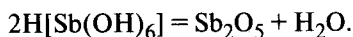
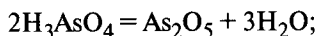
Аналогічно гідролізують солі Стибію.

Одновалентні катіони BiO^+ і SbO^+ називають відповідно *бісмутилом* і *стибілоом*.

У лужному середовищі солі Bi(III) відновлюються сильними відновниками до металу. Це використовують в аналітичній практиці для якісного визначення сполук бісмуту:



Оксиди складу E_2O_5 відомі для Арсену і Стибію. Добувають такі оксиди обережним нагріванням відповідних кислот:



Оксид As_2O_5 — склоподібна прозора речовина, яка добре розчиняється у воді. Оксид Sb_2O_5 — тверда речовина жовтого кольору, у воді не розчинна.

Оксиду As_2O_5 відповідає кілька кислот — ортоарсенатна H_3AsO_4 , диарсенатна $H_4As_2O_7$ і метаарсенатна $HAsO_3$.

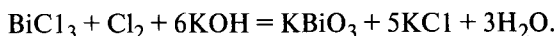
Кислота H_3AsO_4 існує лише в розчині; вона сильніша, ніж H_3PO_4 . Як трьохосновна кислота, вона утворює дигідроген-, гідроген- і середні солі, наприклад, натрій дигідрогенортоарсенат NaH_2AsO_4 , натрій гідрогенортоарсенат Na_2HAsO_4 , натрій ортоарсенат Na_3AsO_4 .

Оксид стибію(V), розчиняючись у лугах, утворює солі гексагідроксо-стибатної кислоти:

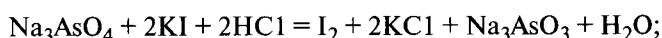


Солі цієї кислоти малорозчинні, навіть сіль $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ погано розчиняється у воді.

Бісмуту зі ступенем окиснення 5+ відповідають солі гіпотетичних кислот HBiO_3 і H_3BiO_4 , які у вільному стані не добуто. Відомі їх солі, які добувають у лужних розчинах або розтопах (розплавах) за наявності сильних окисників:

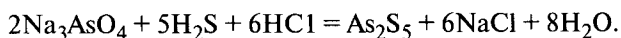


У кислому середовищі арсенати, стибати й особливо бісмутати мають окисні властивості, які посилюються від $\text{As}(\text{V})$ до $\text{Bi}(\text{V})$. Арсенати є окисниками лише за наявності сильних відновників. Бісмутати окиснюють $\text{Mn}(\text{II})$ до $\text{Mn}(\text{VII})$, $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{VI})$ тощо:

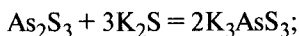


Останню реакцію використовують для виявлення іонів Mn^{2+} , оскільки безбарвний розчин (іони Mn^{2+} майже безбарвні) забарвлюється у фіалковий колір, характерний для іонів MnO_4^- .

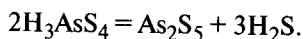
Сульфіді елементів підгрупи Арсену. Для елементів підгрупи Арсену відомі сульфіді складу $E_2\text{S}_3$ ($E = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), а також As_2S_5 і Sb_2S_5 . Сульфіді добувають безпосередньо з простих речовин або осадженням з розчинів їх солей, оскільки всі сульфіді майже не розчинні у воді та розбавлених кислотах-неокисниках:



Добуті сульфіді арсену мають жовте, стибію — оранжеве, а бісмуту — коричневе забарвлення. Сульфіді за властивостями деякою мірою подібні до оксидів відповідних хімічних елементів. Це виявляється в тому, що подібно до оксидів арсену і стибію, які утворюють з лугами солі кисневмісних кислот, сульфіді, взаємодіючи з сульфідами лужних металів і амонію, утворюють солі тіоокислот:



Відповідні тіокислоти H_3ES_3 і H_3ES_4 нестійкі, тому розкладаються на сульфід і сірководень:



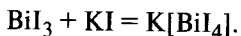
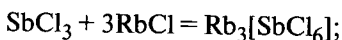
Сульфіди арсену використовують у виробництві шкіри, мінеральних фарб, піротехніці, а сульфіди стибію — у виробництві високоякісної гуми і сірників. Деякі тіоарсеніти і тіоарсенати застосовують для боротьби зі шкідниками сільськогосподарства.

Галогеніди елементів підгрупи Арсену. Для елементів підгрупи Арсену зі ступенем окиснення 3+ відомі сполуки з усіма галогенами. З галогенідів $E(V)$ відомі EF_5 і SbCl_5 та стійкий за температури -80°C AsCl_5 . Броміди і йодиди $E(V)$ підгрупи Арсену не добуто, оскільки бромід- та йодид-йони є відновниками, а $\text{As}(V)$, $\text{Sb}(V)$ й особливо $\text{Bi}(V)$ — окисниками.

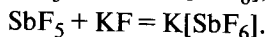
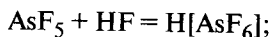
Тригалогеніди елементів підгрупи Арсену — безбарвні рідини (AsF_3) або тверді речовини, за винятком йодидів, які мають червоне (AsI_3 , SbI_3) або темно-коричневе (BiI_3) забарвлення.

Для більшості тригалогенідів зв'язок між елементом і галогеном має переважно ковалентний характер. Тому тригалогеніди утворюють молекулярні ґратки, крім BiI_3 , який має йонну ґратку, тобто є типовою сіллю.

Тригалогеніди можуть приєднувати йони галогенів та утворювати координаційні сполуки на зразок MeEX_4 або Me_3EX_6 , наприклад:



Пентафлуориди EF_5 — безбарвні речовини: AsF_5 — газ, SbF_5 — рідина, BiF_5 — тверда речовина. Стійкість їх зменшується від Арсену до Бісмуту, тому BiF_5 іноді використовують як флуоруючий реагент. Це свідчить про нестабільність сполук $\text{Bi}(V)$. Подібно до PF_5 флуориди арсену і стибію приєднують флуорид-йони та утворюють комплексні аніони $[\text{EF}_6]^-$:



Стибій пентахлорид з хлоридами лужних металів реагує аналогічно, тобто утворює сполуки, які містять аніон $[\text{SbCl}_6]^-$.

Біологічна функція елементів підгрупи Арсену і токсична дія їхніх сполук. Незначні кількості сполук арсену містяться в організмах тварин та в рослинах. Дуже малі дози арсену стимулюють життєві процеси, але більші дози — токсичні. До організму людини сполуки арсену надходять з питною і мінеральною водою, виноградними винами і соками, морепродуктами, медичними препаратами, пестицидами. Оптимальна інтенсивність надходження арсену до організму становить 50—100 мкг за день. Брак цього елемента в організмі може розвинутися за його недостатнього накопичення (1 мкг/день і менше), а поріг токсичності дорівнює 20 мг. Арсен може надходити до організму в підвищених кількостях з атмосферним повітрям. Так, у містах при спалюванні вугілля концентрація арсену в повітрі становить близько 1—20 нг/м³. Поблизу мідеплавильних

підприємств, котельних і ТЕЦ, що працюють на вугіллі, вона може сягати 70—500 нг/м³, тоді як в екологічно чистих районах концентрація арсену не перевищує 1 нг/м³. У ґрунтах біля мідеплавильних комбінатів, обпалювальних заводів, де налагоджено виробництво стовпів арсену, його концентрація сягає 100—3000 мкг/г і більше, тоді як норма не має перевищувати 40 мкг/г. Ризик прояву арсенозу — хвороби, зумовленої арсеном, також підвищений у курців тютюну. Значні кількості сполук арсену містяться в риб'ячому жирі та морській рибі (до 10 мг/кг), винах (до 1 мг/л і більше). У питній воді вміст арсену становить менше ніж 10 мкг/л, але в деяких регіонах світу (Індія, Бангладеш, Тайвань, Мексика) вміст цього елемента перевищує 1 мг/л, що є причиною масових хронічних отруєнь арсеном і спричинює так звану хворобу чорної стопи. Близько 80 % арсену всмоктується в травному каналі, 10 % надходить через легені, близько 1 % — через шкіру. Після надходження через 24 год з організму виводиться 30 % арсену із сечею і близько 4 % — з фекаліями. Арсен накопичується в легенях, печінці, шкірі, тонкій кишці. В організмі людини міститься близько 15 мг арсену. Арсен належить до так званих тіолових отрут. Механізм його токсичності пов'язаний з порушенням обміну сульфору, селену й фосфору. Токсичність арсену залежить від його хімічних властивостей сполук і знижується в такому порядку: арсин > неорганічний As³⁺ > органічний As³⁺ > неорганічний As⁵⁺ > сполуки арсенію > елементний арсен.

Органами-мішенями за надлишкового вмісту арсену в організмі є кістковий мозок, травний канал, шкіра, легені, нирки. Є достатня кількість доказів канцерогенності неорганічних сполук арсену. Високий рівень смертності від раку легенів зареєстрований серед робітників, зайнятих на виробництві пестицидів, видобуванні золота та виплавці стовпів арсену з іншими металами, а також кольорових металів, зокрема міді. Внаслідок тривалого вживання забрудненої арсеном води або лікарських препаратів нерідко спостерігається розвиток раку шкіри. Максимально допустимий вміст арсену в повітрі виробничих приміщень становить 0,0003 мг/л. Токсична доза для людини становить 5—50 мг, а середня летальна доза — 50—350 мг.

Сполуки арсену з медичною метою використовують ще з античних часів. Нині неорганічні сполуки арсену в незначних кількостях входять до складу загальнозміцнювальних, тонізуючих засобів, містяться в лікувальних мінеральних водах і грязях, а органічні — застосовують як антимікробні й протипротозойні препарати. Відоме велике число отруйних арсеновмісних похідних, починаючи від пестицидів і завершуючи такими бойовими отруйними речовинами, як адамсит і люїзіб.

Токсична дія стибію подібна до дії арсену, але виражена слабкіше. Токсичність сполук As(III) і Sb(III) вища, ніж похідних As(V) і Sb(V). Основними проявами отруєнь сполуками стибію є незводнення, яке швидко розвивається внаслідок сильної слинотечі, тривалого блювання, проносу; ниткоподібний пульс, розширення шкірних капілярів, зниження температури тіла, головні болі, розлади координації рухів, посилене сечовиділення (за тяжкого отруєння — анурія), запалення нирок, тривалий кашель.

Стибій(III) оксид ще в Давній Греції використовували для лікування шкірних хвороб, а в середні віки — для терапії прокази і серцевих захворювань. Однак значна його токсичність обмежувала застосування препаратів стибію в медицині. Тривалий час такі сполуки стибію, як стибій(V) сульфід, калій-стибій тартрат (блювотний камінь) і натрій-стибій тартрат використовували лише як відхаркувальні і блювотні засоби. У сучасній медицині препарати стибію, наприклад солосурмін, успішно застосовують для лікування деяких шкірних хвороб та при дослідженнях здатності крові згортатися.

У разі перорального приймання препаратів стибію в токсичних дозах може розвинути гостре або хронічне отруєння. Втирання в шкіру мазі з блювотним каменем супроводжується відчуттям жару, появою гіперемії і згодом — висипом.

Органічні сполуки стибію широко застосовують у сільському господарстві як фунгіциди.

Бісмут набагато менш токсичний, тому бісмутовмісні препарати застосовують з лікувальною метою. Зокрема, оснóвний бісмут нітрат у вигляді мазей і присипок використовують як захисний і протизапальний засоби при лікуванні дерматиту, екземи, ерозій і виразок шкіри. За перорального приймання у вигляді суспензій, гелів або таблеток солі бісмуту (саліцилат, дицитрат, нітрат та деякі інші) утворюють на поверхні слизових оболонок травного каналу захисну плівку — хелатні сполуки з білковими молекулами. Ця плівка сприяє зменшенню місцевого запального процесу, загоєнню виразок та зниженню кількості ускладнень. Препарати бісмуту мають антибактеріальну дію (пригнічують ріст *Helicobacter pylori* — основного збудника виразкової хвороби). Комбіновані препарати, до складу яких входить оснóвний бісмут нітрат (вікалін, викаір), мають в'язучу, протикислотну та помірну проносну дію. Сполуки бісмуту застосовують при запальних захворюваннях шлунка й кишок, виразці шлунка та дванадцятипалої кишки, діарей різного генезу тощо.

За високих концентрацій розчинних сполук бісмуту він токсичний. За характером отруєння, яке спричинює бісмут, він більше подібний до ртуті, ніж до арсену.

§ 111. ПІДГРУПА ВАНАДІЮ (d-елементи)

Поширення, фізичні властивості, застосування. До елементів підгрупи Ванадію належать Ванадій, Ніобій, Тантал, Дубній. Масова частка Ванадію у земній корі становить $1,5 \cdot 10^{-2} \%$, Ніобію — $1 \cdot 10^{-3} \%$, Танталу — $2 \cdot 10^{-4} \%$. Дубній — штучний елемент, тому в земній корі він відсутній.

Ванадій, ніобій і тантал — сірі важкотопкі метали (табл. 33). Пластичність, твердість та інші фізичні властивості залежать від їхньої чистоти.

Ванадій у вигляді ферованадію (вміст 35—70 % ванадію) широко використовують для виготовлення високоякісної спеціальної сталі (вміст 0,2 % Ванадію), яка має високі пружність і міцність. З неї виготовляють поршні для авіа- та автодвигунів, паровозні циліндри, ресори тощо.

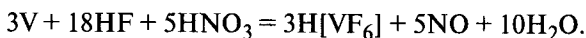
Ніобій і тантал завдяки високим антикорозійним властивостям використовують у хімічному машинобудуванні. Останнім часом спеціальні стопи на основі ніобію і танталу застосовують у ракетній техніці, ядерних реакторах, для виготовлення газових турбін. Тантал широко застосовують у радіо- та електровакуумній техніці.

Хімічні властивості елементів підгрупи Ванадію. Для Ванадію і його аналогів найтипівішими є сполуки, в яких вони виявляють ступінь окиснення 5+ (для ванадію 4+). Крім того, відомі сполуки, в яких V, Nb і Ta мають нижчі ступені окиснення. Так, для Ванадію найбільш вивчені сполуки зі ступенями окиснення 2+, 3+, 4+.

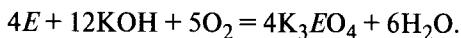
Таблиця 33. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Ванадію

Хімічний елемент	Електронна конфігурація	Густина, г/см ³	Температура		Радіус, нм	
			топлення	кипіння	атома	йона E ⁵⁺
Ванадій	[Ar] 3d ³ 4s ²	6,0	1900	3400	0,134	0,068
Ніобій	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	8,6	2470	4760	0,145	0,078
Тантал	[Xe] 5d ³ 6s ²	6,6	3000	5500	0,146	0,078

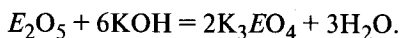
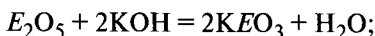
Під час нагрівання ванадій і його аналоги взаємодіють з киснем, галогенами, вуглецем, але з кислотами-неокисниками не взаємодіють. Усі метали розчиняються в суміші концентрованих флуоридної та нітратної кислот:



Якщо метали підгрупи Ванадію стоплюють з лугами за наявності окисників, то між металами і лугами відбувається реакція

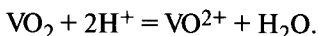
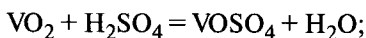


З киснем метали підгрупи ванадію утворюють оксиди — оранжевий V_2O_5 та білі Nb_2O_5 і Ta_2O_5 , стійкість яких зростає від ванадію до танталу. Оксиди E_2O_5 виявляють кислотні властивості, які зменшуються від Ванадію до танталу. Тому оксиди взаємодіють з лугами, утворюючи солі кислот HEO_3 або H_3EO_4 (відповідно мета- або ортокислот):

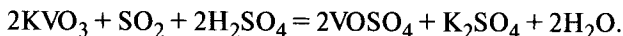


Для ванадію характерним є утворення поліванадатних кислот. Крім похідних для кислот HVO_3 і H_3VO_4 (відповідно мета- й ортованадатної кислот) відомі похідні *диванадатної* $H_4V_2O_7$, *триметаванадатної* $H_3V_3O_9$ та складніших кислот.

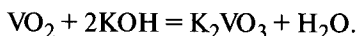
Ванадій, крім V_2O_5 , утворює оксиди з нижчими ступенями окиснення: VO_2 , V_2O_3 і VO . Останні два оксиди, а також відповідні їм гідроксиди $V(OH)_3$ і $V(OH)_2$ мають основний характер. Оксид VO_2 та його гідроксид $VO(OH)_2$ — амфотерні: взаємодіють з кислотами і лугами. З кислотами VO_2 утворює солі катіона *ванадилу* VO^{2+} , які у водному розчині мають синє забарвлення:



Солі ванадилу добувають відновленням сполук ванадію (V):



З лугами оксид ванадію(IV) утворює ванадити:



З флуором елементи підгрупи Ванадію утворюють пентафлуориди VF_5 , NbF_5 і TaF_5 з температурами топлення відповідно 19,5, 80, 95 °С. Сполуки EF_5 є акцепторами флуорид-йонів і утворюють з ними стійкі комплексні флуориди, координаційні числа металів у яких дорівнюють 6, 7, а для Танталу навіть 8, наприклад $K_3[TaF_8]$.

Під час хлорування металів ванадій утворює тетрахлорид ванадію $VC l_4$, а ніобій і тантал — пентахлориди $EC l_5$. Пентаброміди EBr_5 і пентайодиди EI_5 відомі для ніобію і танталу. Оскільки ванадій(V) є досить сильним окис-

ником, то з бромом і йодом стійкі лише галогеніди ванадію, в яких нижчі ступені окиснення, зокрема ванадій триїодид. Тому і з хлором ванадій утворює лише VCl_4 . Усі галогеніди гідролізують.

Біологічна функція елементів підгрупи Ванадію і токсична дія їхніх сполук. Фізіологічну роль Ванадію вивчено недостатньо. Вважають, що він бере участь у регуляції вуглеводного обміну і серцево-судинної діяльності та в метаболізмі тканин кісток і зубів. Вважають, що ванадію властиві функції каталізатора окисно-відновних процесів. Ванадій є інгібітором і, можливо, регулятором Na^+ , K^+ -АТФази, рибонуклеази та інших ферментів. Ванадій посилює вбирання кисню тканинами печінки, каталізує окиснення фосфоліпідів ізольованими ферментами печінки й, можливо, регулює рівень цукру в крові. Ванадій впливає на деякі функції очей, печінки, нирок, міокарда і нервової системи. Доведено, що за наявності сполук ванадію підвищується стійкість зубної емалі та знижується захворюваність на карієс зубів. До організму людини ванадій надходить із їжею. Велика кількість ванадію міститься в олії, грибах, петрушці, печінці, жирному м'ясі, морській рибі, сої, кропі, злаках. В організмі дорослої людини міститься близько 100 мкг ванадію. Цей елемент входить до складу м'язової і кісткової тканин, може накопичуватися в серцевому м'язі, селезінці, щитоподібній залозі, легенях, нирках.

Ванадій є відносно токсичним елементом. Встановлено, що він може гальмувати синтез жирних кислот та утворення холестерину. Ванадій інгібує деякі ферментні системи, гальмує процес фосфорилювання та синтез АТФ, знижує рівень коензимів А і Q, стимулює активність моноаміноксидази та окисне фосфорилювання. У разі шизофренії вміст ванадію в крові значно зростає. Після введення ванадію тваринам у високих дозах (25—50 мкг/кг) спостерігаються сповільнення росту, діарея й збільшення смертності. Підвищений вміст білків і хрому в раціоні знижує токсичну дію ванадію. Токсична доза для людини становить близько 0,25 мг, а середня летальна доза — 3 мг. Незважаючи на порівняно високу токсичність, сполуки ванадію здавна застосовували в медицині як стимулювальні засоби при анемії, а також для лікування туберкульозу, сифілісу, ревматизму. Останнім часом сполуки ванадію успішно застосовують для лікування цукрового діабету.

Ніобій і тантал не є біоелементами, тому до складу живих організмів не входять. Однак завдяки своїй хімічній інертності та невідторгненню тканинами організму металічний тантал широко застосовують для протезування в хірургії й ортопедії.

Запитання для самоконтролю

1. На основі електронної структури проаналізуйте валентність і ступені окиснення Нітрогену.
2. Чим пояснюється невелика реакційна здатність вільного азоту (розгляньте будову молекули N_2 та зв'язки у ній)?
3. Схарактеризуйте відношення до води оксидів Нітрогену (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5).
4. Порівняйте окисно-відновні властивості HNO_2 і HNO_3 .
5. Які є алотропні форми фосфору? Як можна перевести червоний фосфор у білий?
6. Схарактеризуйте термічну стійкість середніх (Na_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$) і кислих (NaH_2PO_4 , $CaHPO_4$) фосфатів.
7. Як реагують As, Sb і Bi з кислотами? Що утворюється під час їх взаємодії з HNO_3 ?
8. Які властивості переважають в оксидів As_2O_3 , Sb_2O_3 і Bi_2O_3 — кислотні, основні чи амфотерні?
9. Які ступені окиснення стабільніші: у Ванадію, Ніобію чи Танталу?
10. Порівняйте окисно-відновні та кислотно-основні властивості оксидів елементів підгрупи Ванадію з оксидами елементів підгрупи Хрому.

РОЗДІЛ 14 ЕЛЕМЕНТИ ЧЕТВЕРТОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика. До головної підгрупи четвертої групи періодичної системи хімічних елементів (короткоперіодичний варіант) належать: Карбон, Силіцій, Германій, Станум і Плюмбум. Елементи Титан, Цирконій, Гафній і Резерфордій утворюють побічну підгрупу. Подібно до типових елементів п'ятої групи Нітрогену і Фосфору Карбон і Силіцій — неметали. Германій можна вважати як металом, так і неметалом, але у нього переважають неметалічні властивості. Металічні властивості стануму і плюмбуму, незважаючи на амфотерний характер деяких їхніх сполук, яскраво виражені. Тому станум і плюмбум належать до металів.

Маючи на останньому енергетичному рівні чотири електрони (ns^2np^2), елементи головної підгрупи виявляють ступені окиснення від 4– до 4+. Ступінь окиснення 4– більш характерний для сполук типових елементів — карбону і силіцію, оскільки здатність приєднувати електрони характерна для атомів з малим атомним радіусом (табл. 34). Для Германію, Стануму і Плюмбуму стійкість сполук зі ступенем окиснення 4– зменшується в ряду Ge—Sn—Pb.

Оскільки елементи головної підгрупи мають на останньому енергетичному рівні два неспарені p -електрони, то всі вони утворюють сполуки зі ступенем окиснення 2+.

Елементи побічної підгрупи — Титан, Цирконій, Гафній і Резерфордій мають по два валентних електрони на $(n - 1)d$ - і ns -підрівнях. Тому вони утворюють сполуки з додатними ступенями окиснення 2+, 3+ та 4+, з яких останній найстійкіший. Стійкими є також сполуки титану(III). За здатністю утворювати сполуки з вищим ступенем окиснення цирконій і гафній подібні до відповідних аналогів п'ятої групи — ніобію і танталу.

Таблиця 34. Деякі властивості хімічних елементів головної підгрупи четвертої групи

Хімічний елемент	Електронна конфігурація	Електро-негативність	Атомний радіус, нм	Температура, °С	
				топлення	кипіння
Карбон	$1s^22s^22p^6$	2,55	0,077	3750	4200
Силіцій	$[\text{Ne}] 3s^23p^6$	1,90	0,117	1420	3700
Германій	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$	2,02	0,139	937	2850
Станум	$[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^2$	1,96	0,158	231,8	2620
Плюмбум	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^26p^2$	1,55	0,175	327,4	1745

§ 112. КАРБОН (р-елемент)

Поширення в природі, фізичні властивості, застосування. Карбон належить до поширених хімічних елементів, вміст якого в земній корі становить $2,3 \cdot 10^{-2} \%$. У природі він трапляється як у вільному стані, так і у вигляді різних сполук. Серед природних органічних сполук карбону найважливішими є нафта і горючі гази, наприклад метан.

Карбон входить також до складу всіх рослинних і тваринних організмів. Серед неорганічних сполук карбону найважливішими є солі карбонатної кислоти — *карбонати*: CaCO_3 трапляється в природі у вигляді вапняку, кальциту і мармуру, магнезиту MgCO_3 , доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, сидериту FeCO_3 , смітсоніту ZnCO_3 . Велике значення для колообігу карбону в природі має карбон(IV) оксид, масова частка якого в атмосфері становить 0,03 %.

Природний карбон — це суміш двох стабільних нуклідів — $^{12}_6\text{C}$ (98,895 %) і $^{13}_6\text{C}$ (1,105 %). Менш поширеним є β -радіоактивний нуклід $^{14}_6\text{C}$, який утворюється під дією космічного випромінювання.

Прості речовини. У вільному стані карбон може існувати у формі нескінченного числа алотропних видозмін — алмазу, графіту, карбіну, графену, фулеренів і нанотрубок (рис. 81).

В алмазі атоми карбону мають sp^3 -гібридизацію. Тому кожний із них утворює рівноцінні ковалентні зв'язки з чотирма сусідніми атомами, які містяться у вершинах тетраедра (див. рис. 81, *a*). Рівноцінність зв'язків і валентних кутів в алмазі зумовлює його високу твердість. Алмазний порошок використовують для оброблення і шліфування твердих матеріалів

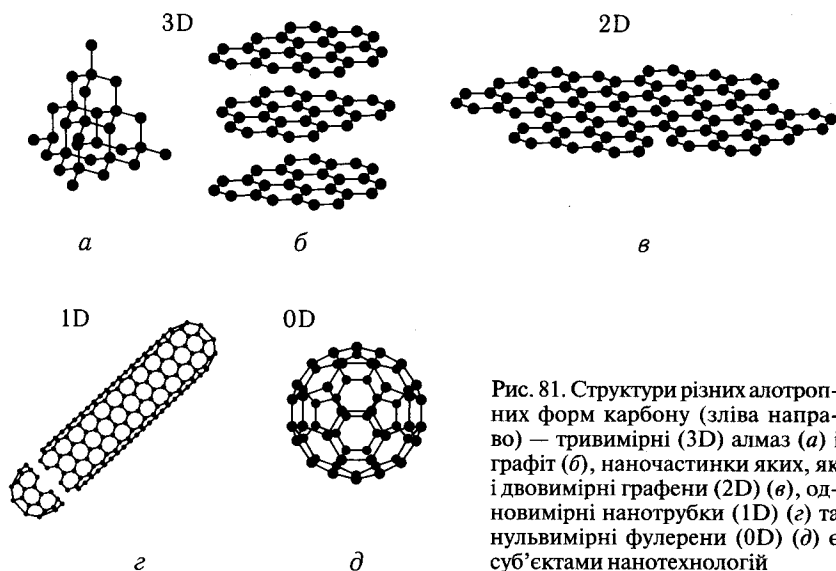


Рис. 81. Структури різних алотропних форм карбону (зліва направо) — тривимірні (3D) алмаз (*a*) і графіт (*b*), наночастинки яких, як і двовимірні графені (2D) (*в*), одновимірні нанотрубки (1D) (*г*) та нульвимірні фулерени (0D) (*д*) є суб'єктами нанотехнологій

(шліфувальні круги, пасти тощо), виготовлення бурових колонок, алмазних фільтер для витягування тонкого дроту з вольфраму тощо. Близько 80 % річного видобутку алмазів використовують на потреби промисловості.

Графіт має шарувату структуру (див. рис. 81, б). Відстані між атомами карбону, що розміщуються в одній площині (0,1415 нм), менші за відстані між атомами карбону в різних площинах (0,335 нм). Тому графіт досить м'який і легко розшаровується. Цю властивість його використовують у техніці, застосовуючи як мастило для шарикопідшипників, для виготовлення олівців тощо. Крім того, з графіту виготовляють електроди, оскільки він має значну електропровідність, у ядерних реакторах графіт застосовують як уповільнювач нейтронів. Під тиском 10^4 МПа за температури 1800—2000 °С графіт перетворюється на алмаз. Штучний, або чорний, графіт (аморфний вуглець), різновидами якого є кокс і сажа, добувають термічним розкладанням органічних сполук.

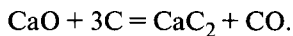
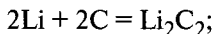
Карбін — лінійна полімерна видозміна карбону. Між'ядерна відстань С—С у карбіні становить 0,128 нм, відстань між ланцюгами — 0,411 нм. Карбін — чорний дрібнокристалічний порошок, який має напівпровідникові властивості.

Найновіші, спочатку синтезовані, а потім виявлені у природних об'єктах алотропні видозміни карбону — фулерени (1985 р.), нанотрубки (1991 р.) і графени (2004 р.) широко застосовують у сучасних нанотехнологіях під час створення мікроелектронних приладів, надміцних матеріалів, надпровідників, нанотранспортерів біоактивних речовин, лікарських препаратів у біології і медицині.

Хімічні властивості карбону. В основному стані атом карбону має два неспарені електрони. Проте відомо, що у сполуках він виявляє ступінь окиснення 4+, і валентність, що дорівнює чотирьом, оскільки під час переходу атома карбону з основного у збуджений стан він має чотири неспарені електрони.

У хімічні перетворення найлегше вступають графен і чорний графіт (аморфний вуглець).

Карбіди — це сполуки карбону з металами та іншими елементами, електронегативність яких менша, ніж електронегативність карбону, для якого вона становить 2,5. Карбіди утворюють, наприклад, такі метали: Li_2C_2 , Ag_2C_2 , CaC_2 , Al_4C_3 , Mn_3C , Cr_3C_2 , MoC , Mo_2C , WC , W_2C , NbC , Nb_2C та ін. Карбідом неметалів є карбід силіцію. У карбідів лужних і лужноземельних металів переважає йонний характер зв'язку; карбіди бору і силіцію — це ковалентні сполуки. Для карбідів більшості перехідних металів, зокрема хімічних елементів IV—VIII груп, переважає металічний тип зв'язку, внаслідок чого їм властиві значна електропровідність, металічний блиск, здатність утворювати стопи (тверді розчини) з металами. Більшість карбідів добувають нагріванням металів або їхніх оксидів із вуглецем:



Карбіди активних металів досить легко розкладаються водою або розчинами кислот. Переважна більшість карбідів *d*-металів стійка проти дії води, кислот-неокисників та кислот-окисників, але розчиняється в суміші концентрованих HF і HNO₃.

Карбіди широко застосовують на практиці. Наприклад, карбід кальцію використовують для добування ацетилену. Карбіди бору і силіцію мають високу твердість, тому їх використовують як абразивні матеріали. Карбіди молібдену, вольфраму, ніобію, титану та деяких інших *d*-металів крім високої твердості характеризуються високими антикорозійною здатністю і температурами топлення (ZrC — 3500 °C, NbC — 3500 °C, TaC — 3880 °C).

Сполуки карбону з нітрогеном. З нітрогеном карбон утворює дуже отруйну газувату сполуку *диціан* C₂N₂. За своїми хімічними властивостями вона подібна до галогенів, тому її називають *псевдогалогеном*. Так, диціан і хлор реагують з лугами:



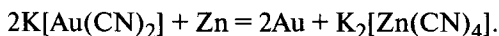
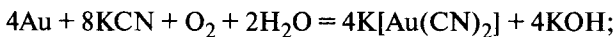
Диціан добувають дією ціанідів лужних металів KCN або NaCN на сполуки купруму(II) або меркурію(II):



Із воднем диціан утворює водневу сполуку — *ціановодень* HCN, водні розчини якого називають *ціанідною* (*ціановодневою*), або *синильною*, *кислотою*. Вона належить до слабких кислот ($K_{\text{дис}} = 5 \cdot 10^{-10}$).

Солі ціановодневої (ціанідної) кислоти — *ц і а н і д и* — також є сильними отрутами. Найчастіше застосовують ціаніди лужних металів NaCN і KCN.

Ціанід-йони мають високу здатність утворювати внутрішню сферу комплексів, зокрема стійкими є ціанідні комплекси перехідних металів. Цю властивість ціанід-йонів широко використовують на практиці, наприклад для добування золота з бідних руд ціанідним способом:



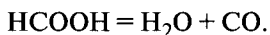
Ціаніди металів приєднують кисень, сірку або селен, утворюючи при цьому *ціанати*, *тіоціанати* (*роданіди*) і *селеноціанати* металів:



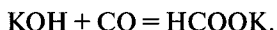
Відомо багато комплексних сполук з ціанат-, тіоціанат- і селеноціанат-йонами. Забарвлені комплексні тіоціанати використовують для якісного і кількісного визначення багатьох металів у рудах, стопах тощо.

Оксигеновмісні сполуки карбону. У кисні карбон згоряє з утворенням стійких сполук — карбон(II) оксиду CO та карбон(IV) оксиду CO₂.

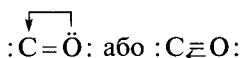
Карбон(II) оксид CO утворюється за неповного окиснення вугілля або органічних речовин (за нестачі кисню), добуванні водяного і генераторного газів, конверсії метану. Невеликі кількості CO в лабораторних умовах добувають з мурашиної кислоти, діючи на неї концентрованою сульфатною кислотою як водовідбірним засобом:



Карбон(II) оксид — безбарвний, отруйний газ, температури кипіння і топлення якого відповідно дорівнюють -192 і -204 °С. Він погано розчиняється у воді (2,5 об'єми CO на 100 об'ємів води за температури 20 °С). З водою і лугами карбон(II) оксид не взаємодіє, тобто є несолетворним оксидом. Однак при нагріванні під тиском CO реагує з лугами, утворюючи солі мурашиної кислоти:

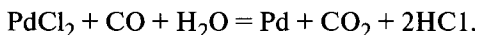


Молекула карбон(II) оксиду має потрійний зв'язок між атомами оксигену і карбону, два з яких ковалентні, а один — донорно-акцепторний (завдяки вільній *2p*-орбіталі карбону і неподіленій електронній парі оксигену). Схематично це можна подати так:



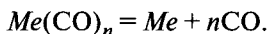
Наявність потрійного зв'язку в молекулі CO зумовлює її високу енергію термічної дисоціації (енергія зв'язку 1075 кДж) та малу довжину зв'язку (0,113 нм), унаслідок чого спостерігається близькість фізичних властивостей молекул CO і N₂.

Карбон(II) оксид, як видно з наведеної вище схеми будови CO за методом валентних зв'язків, може бути як відновником, так і донором пари електронів, утворюючи донорно-акцепторні зв'язки завдяки неподіленій парі електронів атома карбону. Як відновник карбон(II) оксид окиснюється киснем до CO₂, а хлором — до фосгену COCl₂, який є галогенангідридом карбонатної кислоти, із сульфуром утворює сполуку COS. У лабораторній практиці карбон(II) оксид використовують для відновлення солей малоактивних металів, наприклад:



Як донор електронів карбон(II) оксид з більшістю металів утворює комплексні сполуки, які називають *карбонілами*: [Mn(CO)₅]₂, [Cr(CO)₆], [Fe(CO)₅], [Co(CO)₄]₂, [Ni(CO)₄] тощо. У цих сполуках метал має нульовий ступінь окиснення.

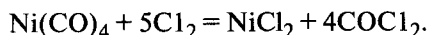
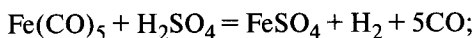
Карбоніли — рідини або кристалічні речовини, що легко сублимуються, термічно нестійкі, тому під час нагрівання розкладаються:



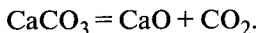
За цією реакцією добувають метали (нікель, кобальт, залізо тощо) високої чистоти. Деякі карбоніли застосовують як каталізатори у процесах

синтезу (полімеризація ацетилену) та як антидетонатори бензину (карбоніли феруму, кобальту, нікелю, мангану).

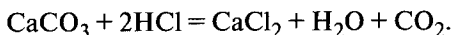
Карбоніли металів здебільшого мають властивості металів, наприклад:



Карбон(IV) оксид CO_2 входить до складу повітря (близько 0,03 %). Він утворюється під час спалювання вугілля та окиснення органічних речовин. У великих кількостях карбон(IV) оксид добувають випалюванням вапняків при добуванні вапна:



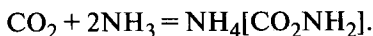
У лабораторії CO_2 добувають дією соляної кислоти на мармур:



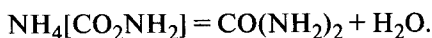
Карбон(IV) оксид (вуглекислий газ) — важкий (за нормальних умов маса 1 л CO_2 дорівнює 1,98 г) безбарвний газ, який не підтримує горіння. Тому його застосовують для гасіння пожеж (вуглекислотні вогнегасники). У воді CO_2 малорозчинний — в 1 л води за температури 20 °С і тиску 101 кПа розчиняється 0,88 л, а за 0 °С — 1,71 л CO_2 . За тиску 5720 кПа і температури 20 °С карбон(IV) оксид зріджується на безбарвну рідину ($d = 0,766 \text{ г/см}^3$). У разі швидкого виливання внаслідок випаровування рідкий карбон(IV) оксид порівняно легко переходить у кристалічну масу («сухий лід»), яка сублимується за температури $-78,5 \text{ }^\circ\text{C}$. «Сухий лід» створює низькі температури, тому його використовують для зберігання продуктів, морозива тощо.

Теплота утворення CO_2 досить велика ($\Delta H_{298}^0 = -408,8 \text{ кДж}$), тому в атмосфері карбон(IV) оксиду можуть горіти лише речовини, які мають вищу, ніж карбон, спорідненість до оксигену. Ось чому в атмосфері CO_2 горить магнієва стрічка ($\Delta H_{\text{MgO}} = -601,7 \text{ кДж}$).

Крім води карбон(IV) оксид взаємодіє з амоніаком за тиску 10,1 МПа і температури 130 °С або під час пропускання CO_2 в концентрований розчин амоніаку, утворюючи карбамат амонію:



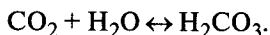
Амонію карбамат $\text{NH}_4[\text{CO}_2\text{NH}_2]$ під час нагрівання втрачає молекулу води і перетворюється на карбамід (сечовину):



Карбон(IV) оксид з оксидами й гідроксидами активних металів і амонію утворює середні та кислі солі.

Карбонатна кислота, карбонати. Карбон(IV) оксиду відповідає карбонатна (вугільна) кислота H_2CO_3 .

Розчинення CO_2 у воді супроводжується його частковою взаємодією з утворенням нестійкої карбонатної кислоти:



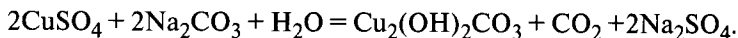
Карбонатна кислота — слабкий електроліт, що видно з наведених нижче стадійних констант дисоціації (за температури 25°C):

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

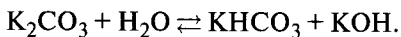
Як двохосновна, карбонатна кислота утворює кислі й середні солі, які відповідно називають *гідрогенкарбонатами* і *карбонатами* — калій гідрогенкарбонат KHCO_3 і калій карбонат (поташ) K_2CO_3 ; кальцій гідрогенкарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і кальцій карбонат CaCO_3 .

Карбонати і гідрогенкарбонати утворюють метали, яким відповідають сильні основи, тобто лужні й лужноземельні метали та деякі інші, наприклад скандій, ітрій, лантаніди. Метали, яким відповідають слабкі основи, утворюють основні карбонати (малахіт $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) або зовсім їх не утворюють (не добуто карбонати хрому(III), алюмінію тощо). Це зумовлено тим, що у водних розчинах карбонати багатьох металів легко гідролізують:



Більшість карбонатів металів, за винятком карбонатів лужних металів (крім літію), погано розчиняються у воді. Важкорозчинними є також основні карбонати. Значно вищу розчинність мають кислі солі, тобто гідрогенкарбонати, за винятком натрій гідрогенкарбонату NaHCO_3 , який менш розчинний, ніж його карбонат Na_2CO_3 .

Розчини карбонатів лужних металів унаслідок гідролізу мають сильнолужну реакцію:



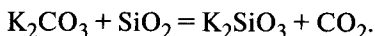
Ступінь гідролізу розчинів гідрогенкарбонатів незначний, унаслідок чого вони, наприклад розчин питної соди NaHCO_3 , мають слабколужну реакцію.

Солі карбонатної кислоти термічно нестійкі. Термічно стійкими є лише солі лужних металів. Термічна стійкість зростає зі збільшенням йонного радіуса лужного металу, тобто в ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

Карбонати лужноземельних металів розкладаються за нижчих температур ($800\text{—}1000^\circ\text{C}$), ніж карбонати лужних металів. Термічна стійкість

карбонатів (або основних карбонатів) малоактивних металів (купрум, аргентум, меркурію) дуже низька.

Термічно найстійкіші карбонати лужних металів розкладаються термостійкими кислотами (H_3BO_3 , H_2SiO_3) або кислотними оксидами:

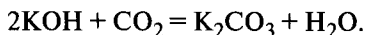


Найважливішими солями карбонатної кислоти є природні карбонати: вапняк, який використовують для добування негашеного вапна CaO , цементу, карбон(IV) оксиду; магнезит, з якого отримують магній і магній оксид, який використовують у виробництві гуми, вогнетривких і будівельних матеріалів; доломіт, з якого виробляють вогнетривку цеглу; смітсоніт, який використовують для добування цинку, тощо.

Серед карбонатів, які виробляє хімічна промисловість, важливими є натрій карбонат (кальцинована сода) Na_2CO_3 і натрій гідрогенкарбонат (питна сода) NaHCO_3 .

У медицині, хлібопекарській і харчовій промисловості використовують NaHCO_3 , а Na_2CO_3 — у хімічній, паперовій і текстильній промисловості та інших галузях господарства. Крім кальцинованої (безводної) соди хімічна промисловість виробляє також кристалічну соду $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Досить широко застосовують калій карбонат (поташ) для добування рідкого мила, виробництва скла і хімічного посуду, у фотографії. Його добувають з калій гідроксиду:



Біологічна функція і токсична дія сполук карбону. Карбон — один з найважливіших елементів живої природи, що утворює всі органічні сполуки живої природи, входить до складу білків, вуглеводів, ферментів, гормонів, вітамінів, тобто існування живих організмів без карбону уявити неможливо. Крім того, різні види активованого вугілля широко застосовують у медицині як детоксикуючі ентеро- та гемосорбенти. Останнім часом все більше в медицині застосовують алотропні форми карбону — фулерени і нанотрубки у вигляді нанокompatитних лікарських субстанцій і систем для цільового надходження ліків до органів і тканин, уражених хворобою.

Карбон утворює цілий ряд токсичних сполук. Карбон(II) оксид CO (чадний газ) — дуже отруйна речовина. При вдиханні, потрапляючи в кров, карбон(II) оксид взаємодіє з гемоглобіном крові, внаслідок чого той втрачає здатність переносити кисень до тканин організму.

Фосген COCl_2 — дуже отруйний газ. Він був однією з перших бойових отруйних речовин, які застосовували у Першій світовій війні. Вміст фосгену в повітрі понад 0,006 мг/л зумовлює набряк легенів та розлад функцій нервової системи. Тяжка форма отруєння фосгеном призводить до смерті.

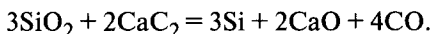
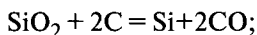
Ціанідна (синильна) кислота HCN та її солі (ціаніди) дуже токсичні. Вони затримують окисно-відновні та деякі інші ферментативні процеси, перешкоджають перенесенню кисню гемоглобіном, зв'язуючи його, паралізують дихальні центри, спричинюють ядуху внаслідок кисневого голодування. До токсичних сполук карбону належать також селеноціанати та деякі інші сполуки.

§ 113. СИЛІЦІЙ (p-елемент)

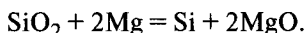
Добування, фізичні властивості, застосування. За поширеністю в земній корі (масова частка 29 %) Силіцій посідає друге місце після Оксигену. Силіцій — активний елемент, тому в природі він трапляється лише у вигляді сполук: силіцій(IV) оксиду SiO_2 або його похідних, тобто силікатів і алюмосилікатів, які є основною складовою земної кори.

Силіцій належить до поліізотопних елементів. Природний Силіцій має три стабільні ізотопи $^{28}_{13}\text{Si}$ (92,27 %), $^{29}_{14}\text{Si}$ (4,68 %) та $^{30}_{14}\text{Si}$ (3,05 %).

У великих кількостях Силіцій добувають відновленням SiO_2 коксом або карбідом кальцію в електричних печах:

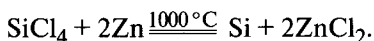
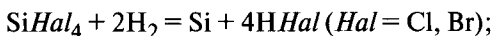


У лабораторії силіцій добувають відновленням силіцій(IV) оксиду магнієм або алюмінієм:



Так добувають бурий аморфний порошок силіцію. Щоб добути кристалічний силіцій, його аморфну видозміну перекристалізують з деяких розплавлених металів (цинку, алюмінію), які з ним не утворюють сполук (силіцидів металів).

Добутий відновленням SiO_2 коксом силіцій містить 95—96 % основної речовини. Чистий силіцій, зокрема силіцій високої чистоти для напівпровідникової техніки, отримують, використовуючи як вихідну речовину не SiO_2 , а моносилан SiH_4 , галогеніди силіцію SiHal_4 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) та трихлорсилан SiHCl_3 . З цих сполук силіцій добувають термічним розкладанням SiH_4 , SiCl_4 , відновленням їх воднем або паром металу, наприклад цинку:



Для силіцію відомі дві видозміни — алмазоподібна (кубічна) та нестійка гексагональна. Аморфний силіцій за структурою не відрізняється від алмазоподібної (кубічної) видозміни.

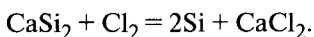
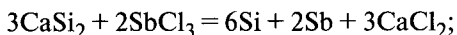
Крім електронної промисловості силіцій широко застосовують у металургії. Маючи велику спорідненість до кисню, силіцій у вигляді *феросиліцію* (стоп Fe і Si), що містить більш як 20 % Si, використовують для видалення кисню з розплавлених металів. Із легованої феросиліцієм сталі виготовляють трансформатори, кислотостійкі вироби, пружини, ресори тощо.

Хімічні властивості силіцію. Силіцій є аналогом Карбону, але як елемент третього періоду він може мати максимальну валентність (завдяки вільним орбітям і донорно-акцепторним зв'язкам), яка дорівнює шести. Тому

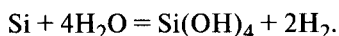
для нього координаційне число 4 може збільшуватися до 6 завдяки двом $3d$ -орбіталям (sp^3d^2 -гібридизація).

Координаційне число 6 силіцій виявляє в комплексних сполуках з флуором — $H_2[SiF_6]$ та її солях.

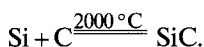
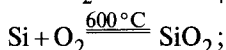
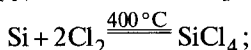
Активність силіцію залежить від його видозміни. Так, аморфний силіцій значно активніший, ніж кристалічний. Силіцій високої реакційної здатності добувають за реакціями:



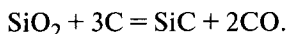
Добутий силіцій енергійно реагує з водою:



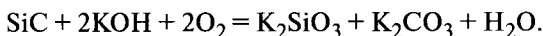
За звичайних умов силіцій — інертна речовина, яка з простими речовинами реагує (крім флуору) лише після нагрівання:



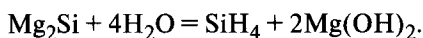
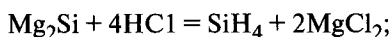
Карбід силіцію SiC (карборунд) за твердістю наближається до алмазу, що зумовлено тетраедричним розміщенням чотирьох атомів карбону навколо атома силіцію і відповідно чотирьох атомів силіцію навколо атома карбону, а також високою міцністю ковалентних зв'язків $Si-C$. Внаслідок високих твердості й термостійкості (плавиться за температури $2830^\circ C$) карборунд використовують як абразивний і вогнестійкий матеріал. Карборунд добувають стопленням кварцового піску і коксу в електродпечах:



Карборунд — хімічно стійка речовина. Під час нагрівання він реагує лише з сумішшю HNO_3 і HF , а під час стоплення — з лугами за наявності окисників:



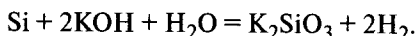
З деякими металами (Mg , Ca , Cu , Cr , Mn , Fe , лужними металами, крім літію) силіцій утворює термічно стійкі сполуки — силіциди, які подібно до нітридів і фосфідів розкладаються водою, кислотами та розчинами лугів:



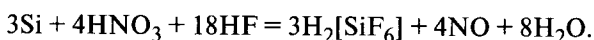
Силіциди малоактивних металів, наприклад $MoSi_2$, VSi_2 , $TaSi_2$ тощо, досить стійкі проти дії кислот, зокрема HF і царської води, але розкладаються в розчинах лугів. З деякими металами (Zn , Al , Ag , Au) силіцій не

утворює силіцидів, тому розплавлений цинк або алюміній використовують для перекристалізації аморфного силіцію.

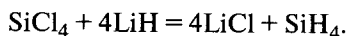
Усі видозміни силіцію та більшість силіцидів металів досить енергійно взаємодіють з розчинами лугів:



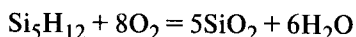
За цією властивістю силіцій подібний до алюмінію, який також енергійно реагує з лугами. З кислотами силіцій не реагує, але розчиняється в суміші HF і HNO₃:



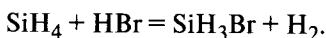
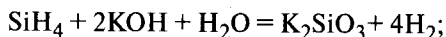
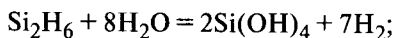
Сполуки силіцію з водородом і галогенами. Сполуки силіцію з водородом — *силани* мають загальну формулу Si_nH_{2n+2}, де n = 1...6. Вони нагадують гомологічний ряд вуглеводнів, утворюються внаслідок дії розчинів H₃PO₄ або H₂SO₄ на магній силіцид. При цьому утворюється суміш силанів, в якій переважає моносилан (близько 40 %). Силани добувають з вищим виходом, якщо замість водних розчинів застосовують неводні розчинники, наприклад рідкий амоніак або діетиловий етер. Так, у діетиловому етері можна добути моносилан SiH₄ із 100 %-м виходом:



За звичайних умов SiH₄ і *дисилан* Si₂H₆ — гази, *трисилан* Si₃H₈, *тетрасилан* Si₄H₁₀ і *пентасилан* Si₅H₁₂ — рідини, а *гексасилан* Si₆H₁₄ — тверда речовина. Наявність в атома силіцію силанів вільних 3d-орбіталей зумовлює їх координаційну ненасиченість, а отже, і високу реакційну здатність. На повітрі, на відміну від вуглеводнів, силани самозаймаються:



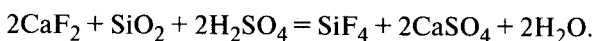
та взаємодіють з водою, лугами, галогеноводнями:



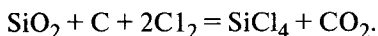
Як сильні відновники силани реагують із галогенами з вибухом, утворюючи продукти неповного або повного заміщення атомів водороду силанів на атоми галогенів.

Тетраралогеніди SiHal₄ утворюються також унаслідок безпосередньої взаємодії силіцію з галогенами. При цьому флуор реагує з силіцієм за кімнатної температури, а інші галогени — лише після нагрівання.

Силіцій тетрафлуорид добувають, діючи концентрованою сульфатною кислотою на суміш піску і флюориту:

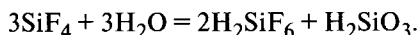


Силіцій тетрахлорид добувають хлоруванням суміші піску і коксу:

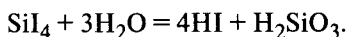


За звичайних умов SiF_4 — газ, SiCl_4 і SiBr_4 — рідини, а SiI_4 — тверда речовина.

Унаслідок координаційної ненасиченості тетрагалогенідів Силіцію вони є акцепторами і реагують з донорами пар електронів — амоніаком, водою і галогенід-йонами. Досить енергійно взаємодіє SiF_4 з флуорид-йонами, утворюючи комплексний аніон $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Останній утворюється навіть під час гідролізу:

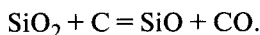
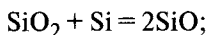


Для інших тетрагалогенідів Силіцію утворення комплексних аніонів на зразок $[\text{SiF}_6]^{2-}$ нехарактерне. За хімічним характером SiHal_4 є галогенангідридами:

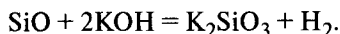


На відміну від флуороводневої кислоти HF , яка є слабкою кислотою ($K = 6,2 \cdot 10^{-4}$), гексафлуоросилікатна кислота H_2SiF_6 є досить сильною. Солі H_2SiF_6 на практиці застосовують для флуорування, у виробництві емалей (Na_2SiF_6), водонепроникного цементу ($\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), як дефоліанти, інсектициди (Na_2SiF_6) тощо. Силіцій тетрахлорид використовують для добування особливо чистого силіцію та як вихідну речовину для синтезу силіційорганічних сполук.

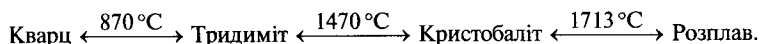
Оксигенвмісні сполуки силіцію. Силіцій з киснем утворює силіцій(II) оксид SiO і силіцій(IV) оксид SiO_2 . Перший із них у природі не трапляється, але його можна добути нагріванням силіцій(IV) оксиду з силіцієм або силіцій(IV) оксиду з вугіллям:

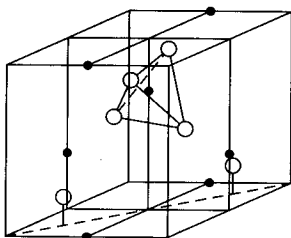


Силіцій(II) оксид — нестійка сполука, яка розкладається на Si та SiO_2 . З розчинами лугів він взаємодіє з виділенням водню:



Силіцій(IV) оксид поширений у природі у вигляді трьох кристалічних видозмін — *кварцу*, *тридиміту* і *кристобаліту*. Кварц і тридиміт мають гексагональну, а кристобаліт — кубічну структуру. В усіх видозмінах атоми силіцію перебувають у тетраедричному оточенні атомів кисню (sp^3 -гібридація атома силіцію) (рис. 82). Для цих видозмін характерне взаємоперетворення:





• Si
○ O

Рис. 82. Елементарна комірка кварцу

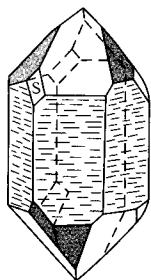
Найстабільнішою є видозміна кварцу, для якого, а також для тридиміту, відомі оптичні ізомери, наприклад, ліва і права видозміни кварцу, здатні повертати площину поляризації світла відповідно ліворуч і праворуч (див. рис. 83). Такі кристалічні видозміни, одна з яких є дзеркальним відображенням іншої, називають *енантіоморфними*. Крім того, для кварцу характерне подвійне променезаломлення.

Кристалічними різновидами кварцу, які трапляються в природі, є *гірський кристаль* (рис. 84), *димчастий топаз*, *рожевий кварц*, *аметист* та інші, забарвлення яких зумовлене домішками. Кварц входить до складу гірських порід (наприклад, гранітів), сланців, пісковиків, звичайного і кварцового піску.

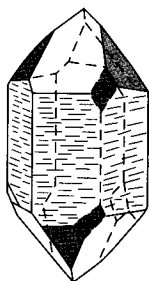
Кварц і його різновиди використовують широко. Як п'єзоелектрик кварц застосовують у генераторах ультразвуку, з нього виготовляють хімічний посуд, оптичні прилади, різні деталі електровимірювальних приладів. Силіцій(IV) оксид у вигляді піску або кварцового піску застосовують у будівництві, виробництві скла, кераміки тощо. Аметист — як дорогоцінний камінь.

Аморфний, тобто дрібнокристалічний, силіцій(IV) оксид є основою таких матеріалів, як *кізельгур* (трепал), або *інфузорна земля*, і *халцедон*. Різновидами халцедону є опал, агат, яшма, які використовують як дорогоцінні камені, та креміль, який тривалий час був для людини знаряддям для добування вогню.

Силікатні кислоти. Природні й штучні силікати. Силіцій(IV) оксид — кислотний оксид. Це хімічно стійка сполука, що зумовлено полімерною структурою SiO_2 , в якій кожний атом силіцію сполучений з чотирма атомами кисню, тобто атом силіцію в SiO_2 є координаційно насиченим. Тому з водою SiO_2 не реагує.



а



б

Рис. 83. Ліва (а) і права (б) дзеркальні видозміни кварцу

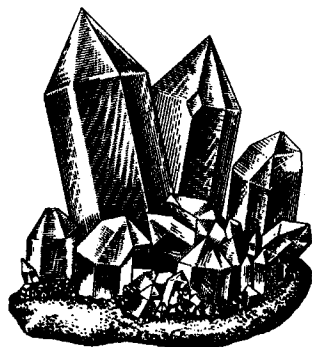
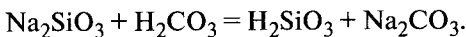


Рис. 84. Кристали гірського кристалу

Силікатні кислоти добувають із їхніх солей. Загальна формула силікатних кислот $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де n і m залежно від умов осадження можуть мати різні значення. Якщо $n = m = 1$, кислоти відповідає формула H_2SiO_3 .

Метасилікатна кислота H_2SiO_3 — дуже слабка кислота; вона слабкіша, ніж така малодисоційована кислота, як карбонатна:

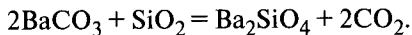


Метасилікатна кислота погано розчиняється у воді, але в розчині легко утворює колоїдні розчини (золі).

Унаслідок нагрівання і прожарювання осадів силікатних кислот добувають дрібнодисперсний пористий силіцій(IV) оксид — силікагель, який використовують як адсорбент.

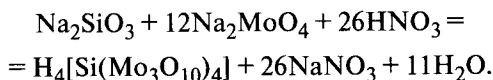
Солі метасилікатної кислоти H_2SiO_3 отримують стопленням силіцій(IV) оксиду з основними оксидами, гідроксидами або карбонатами відповідних металів. Більшість метасилікатів у воді не розчиняється, розчинними є лише солі натрію і калію, розчини яких внаслідок гідролізу мають сильно-лужну реакцію. Водні розчини метасилікатів натрію і калію називають «*рідким склом*». Розчини Na_2SiO_3 використовують як клей (силікатний клей), для надання тканинам і дерев'яним виробам вогнетривкості, виготовлення вогнетривких фарб тощо.

Солі ортосилікатної кислоти H_4SiO_4 добувають аналогічно солям метасилікатної кислоти, тобто стопленням SiO_2 з оксидами, гідроксидами або карбонатами металів, наприклад:



Природними ортосилікатами є циркон ZrSiO_4 , вилеміт Zn_2SiO_4 , нефелін NaAlSiO_4 тощо.

Як і метасилікатна, ортосилікатна кислота дуже слабка ($K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$). Значно сильнішими є гетерополікислоти на основі H_4SiO_4 . Їх добувають аналогічно відповідним гетерополікислотам фосфору, що свідчить про деяку подібність властивостей кислот фосфору і силіцію:



Метасилікатна кислота утворює золі або гелі, в яких вона переважно полімеризована $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$. Більшість природних силікатів, крім ортосилікатів, які містять поодинокі аніони $[\text{SiO}_4]^{4-}$, є похідними складних полісилікатних кислот. У полімерних силікатах основною складовою є тетраедри SiO_4 , які, об'єднуючись, утворюють ланцюги, стрічки або сітки (рис. 85), що зумовлює складність будови природних силікатів. Багато природних силікатів можна розглядати як солі поліметасилікатної кислоти $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$ або ізополікислот (похідних ортосилікатної кислоти). Формули ізополікислот $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ і $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ (ди- і трисилікатних кислот) отримують замі-

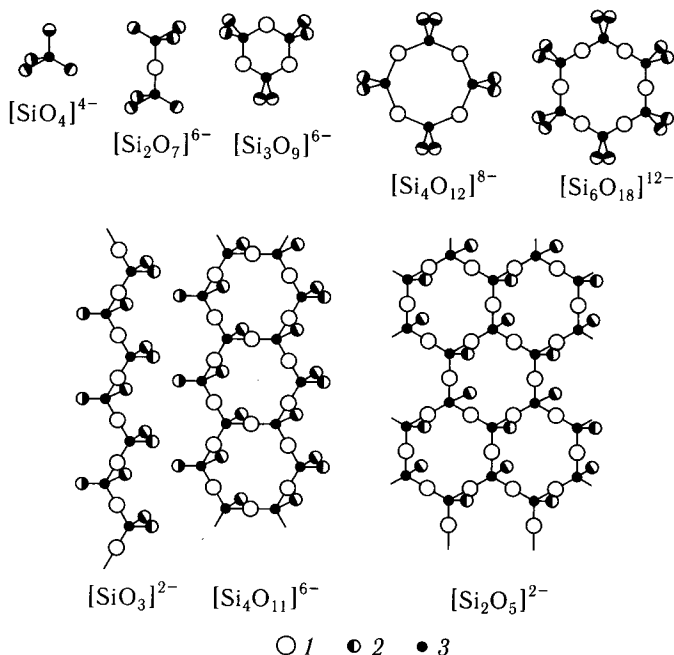
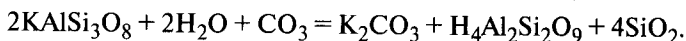


Рис. 85. Схема будови різних силікат-йонів:

1 — спільний для двох тетраедрів атом кисню; 2 — атом кисню, що належить одному тетраедру; 3 — атом силіцію

щенням одного або двох атомів кисню у H_4SiO_4 на двовалентний аніон $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) або на два двовалентні аніони $[\text{SiO}_3]^{2-}$ ($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$). Для останньої відомі природні мінерали алюмосилікати: ортоклаз KAlSi_3O_8 , або $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ та альбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, або $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Ортоклаз, або польовий шпат, під дією вологи й карбон(IV) оксиду повітря розкладається (вивітрюється). При цьому утворюються каолін (біла глина), який має склад $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), і кварц:



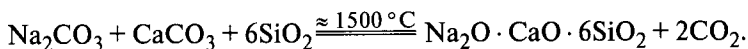
Похідними поліметасилікатних кислот є мінерали — вадеїт $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, або $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ (сіль триметасилікатної кислоти), тальк $\text{Mg}_3\text{H}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, або $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сіль тетраметасилікатної кислоти), берил $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, або $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (сіль гексаметасилікатної кислоти).

З інших природних алюмосилікатів можна назвати анортит $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), слюду мусковіт (калійна слюда) $\text{K}_2\text{H}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ($\text{K}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), цеоліти $\text{Me}_x\text{E}_y\text{O}_{2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$ або Ca ,

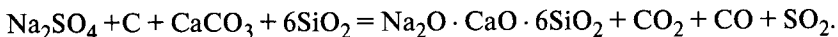
Sr, Ba; E = Si або Al), які використовують як адсорбенти, йонообмінники та носії катализаторів.

До штучних силікатів належать різні сорти скла. *Скло* — це аморфний твердий розчин, до складу якого крім SiO₂ входять різні компоненти: Na₂O, K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃ та ін. Проте для скла не характерна повна безладність розміщення часточок. Встановлено, що в структурі скла є мікрокристалічні утворення — кристаліти. У внутрішній частині скла кристаліти мають кристалічний характер, а з наближенням до периферії кристалічна структура поступово порушується і на поверхні скло має переважно аморфний характер. Це причина того, що скло не має чіткої температури топлення.

Звичайне віконне скло має такий склад: Na₂O · CaO · 6SiO₂. Вихідними продуктами для виробництва скла є сода Na₂CO₃, вапняк CaCO₃ і кварцовий пісок. Процес утворення скла відбувається за рівнянням



У виробництві скла часто замість соди використовують натрію сульфат:



Якщо замість Na₂CO₃ беруть K₂CO₃, то утворюється скло для виготовлення термостійкого хімічного посуду. Заміною у складі скла кальцій оксиду CaO на PbO отримують скло з великою світлозаломлюваною здатністю кристалів. Із скла, що містить V₂O₅, виготовляють хімічний посуд, прилади, термометри. Боросилікатне скло з домішкою кадмій оксиду затримує нейтрони. Кольорове скло отримують, вводячи до складу звичайного скла різні речовини: селен надає склу червоно-рожевого забарвлення, сполуки кобальту — синього, мангану — фіолетового, феруму(II) — зеленого.

Біологічна функція і токсична дія сполук силіцію. Силіцій входить до складу рослинних і тваринних організмів як основа структурного матеріалу, бере активну участь в обміні речовин. Встановлено, що за нестачі силіцію сповільнюється ріст деяких рослин — кукурудзи, вівса, ячменю, бобових, тютюну тощо. Навпаки, внесення розчинних солей силікатної кислоти в ґрунт підвищує врожайність рослин.

В організмі тварин силіцій надходить з їжею і є необхідним мікроелементом для нормального розвитку, формування хрящів, кісток і сполучних тканин, бере участь у важливих метаболічних процесах.

У добовому раціоні людини міститься близько 1 г силіцію, але організм людини засвоює лише близько 15 мг. Вміст силіцію в органах і тканинах людини в десятки, а в окремих випадках у сотні разів вищий, ніж у тварин, зокрема у лімфатичних узлах (21 ммоль/кг). Високий вміст силіцію у сполучних тканинах пов'язаний із його участю в утворенні глікозаміногліканів та їх білкових комплексів, що складають кістяк цих тканин і надають їм міцності та пружності.

У разі вдихання дрібнокристалічних часточок SiO₂ відбувається його накопичення в легенях, що спричинює тяжке захворювання — силікоз.

До отруйних сполук силіцію належать силіцій тетрафлуорид і гексафлуоросилікатна кислота $H_2[SiF_6]$, які діють на організм подібно до флуороводневої кислоти — уражують органи дихання, зумовлюють на шкірі опіки тощо.

У медицині силіцій застосовують у складі силіконів — високомолекулярних інертних сполук, які використовують як покриття для медичної техніки. Останнім часом з'явилися лікарські препарати, збагачені силіцієм, які використовують для профілактики і лікування остеопорозу, атеросклерозу, захворювань нігтів, волосся та шкіри. Ентеросорбенти на основі силіцій діоксиду та поліметилсілоксанів широко застосовують для лікування отруень і хвороб травного каналу. Крім того, нанокompозитні матеріали на їх основі використовують як хемосорбенти і системи цільового транспорту ліків в організмі. Високодисперсний силіцій діоксид — важлива складова зубних паст і засобів догляду за зубами та багатьох таблетованих медичних препаратів.

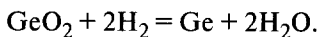
§ 114. ПІДГРУПА ГЕРМАНІЮ (p-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До підгрупи Германію належать Германій, Станум і Плюмбум. Германій є рідкісним елементом і значних його покладів у природі немає. Масова частка германію в земній корі становить $7 \cdot 10^{-4}$ %. Мінерали германію германіт $Cu_2S \cdot CuS \cdot GeS_2$ і аргіродит $4Ag_2S \cdot GeS_2$ трапляються рідко. Значні кількості германію (близько 1 %) містить зола вугілля, у незначних кількостях він входить до складу поліметалічних сульфідних руд і цинкової обманки ZnS .

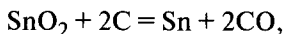
Станум і плюмбум також мають невеликі масові кларки: відповідно $4 \cdot 10^{-3}$ % і $1,6 \cdot 10^{-3}$ %. Станум трапляється переважно у вигляді касітериту (олов'яний камінь) SnO_2 , а плюмбум утворює сульфідну руду галеніт PbS . Менше значення має мінерал плюмбуму церусит $PbCO_3$.

Усі три елементи поліізотопні. Природний германій має п'ять ізотопів, масові числа яких 70, 72, 73, 74 і 75. П'ять ізотопів має плюмбум з масовими числами 202, 204, 206, 207 і 208. Станум має десять ізотопів, з яких найлегшим є нуклід ^{112}Sn , а найважчим — нуклід ^{124}Sn .

Добування германію, крім стадій концентрації і переробки германієвмісних матеріалів, полягає у відновленні германій(IV) оксиду воднем за температури 800—1000 °C:

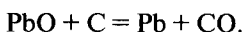
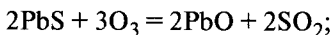


Сире олово (92—95 % Sn) добувають відновленням касітериту:



з якого чисте олово отримують унаслідок електролізу (анодного розчинення сирого олова) водного розчину $SnSO_4$ або $Na_2[Sn(OH)_4(H_2O)_2]$.

Свинець добувають із галеніту, випалюючи PbS та відновлюючи плюмбум(II) оксид коксом:



Потім свинець очищають електролізом: анодом є пластини сирого свинцю, а електролітом — розчин $PbSiF_6$.

Компактний германій — це срібляста речовина, яка має кубічну гранецентровану кристалічну ґратку на зразок алмазу. Він досить твердий, але крихкий.

Олово буває у вигляді трьох алотропних видозмін. Звичайне біле олово існує в інтервалі температур 13—161 °С. Біле олово (β -олово) має тетрагональну структуру. Нижче за 13 °С стійкою є сіра неметалічна видозміна (α -олово), яка кристалізується в кубічній структурі алмазу. Різний тип структур β - і α -видозмін олова зумовлює різну їх густину: 7,31 г/см³ (β -олово) і 5,57 г/см³ (α -олово). За температури понад 161 °С тетрагональна видозміна (β -олово) переходить у ромбічну видозміну (γ -олово), яка є досить крихкою і тому нагріте понад 160 °С олово легко розтирається на порошок.

Свинець — метал синювато-сірого кольору, на свіжому зламі його спостерігається металічний блиск; кристалізується з утворенням кубічної гранецентрованої кристалічної ґратки. Свинець — ковкий і пластичний метал, досить важкий (табл. 35). З усіх важких металів свинець — найм'якший, його можна навіть різати ножем. Твердість свинцю зростає, а в'язкість значно зменшується за наявності невеликої кількості домішок As, Sb, лужних і лужноземельних металів.

Усі три елементи широко застосовують на практиці. Германій використовують як напівпровідник в електро- і радіотехніці та для виготовлення деяких сортів оптичного скла з високим коефіцієнтом світлозаломлення. Олово використовують для пропаювання консервних банок. Воно входить до складу різних стопів — бронз, бабітів, друкарського стопу (гарту). У вигляді фольги (станіолу) олово використовують для виготовлення електроконденсаторів та упаковки харчових продуктів. Із свинцю виготовляють акумуляторні пластини й ізоляцію електричного кабелю, його використовують для захисту від радіоактивного γ -випромінювання та виробництва різних стопів — бронз, бабітів тощо. Свинець використовують як антикорозійний матеріал, зокрема в сірчанокислотному виробництві та в гальванотехніці для покриття електролітичних ванн.

Хімічні властивості елементів підгрупи Германію. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня елементів ns^2np^2 показує, що вони мають утворювати сполуки зі ступенем окиснення від 4— до 4+. Враховую-

Таблиця 35. Деякі властивості металів підгрупи Германію

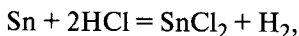
Метал	Густина, г/см ³	Температура, °С		Радіус, нм		
		топлення	кипіння	атома	йона Me^{2+}	йона Me^{4+}
Германій	5,32	937	2850	0,139	0,087	0,067
β -Олово	7,31	231,8	2620	0,158	0,102*	0,083
Свинець	11,34	327,4	1740	0,175	0,133	0,092

*За класичною шкалою.

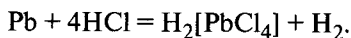
чи наявність вільних d -орбіталей, ці елементи в сполуках можуть виявляти координаційне число 6 (sp^3d^2 -гібридизація), а для стануму і плюмбуму можливі також більш високі координаційні числа, зокрема 7 або 8, наприклад, у флуоридних комплексах Me_4SnF_8 і Me_4PbF_8 (Me — одновалентний метал).

Оскільки електронегативність хімічних елементів зменшується від Германію до Плюмбуму (Ge — 2,02; Sn — 1,72; Pb — 1,55), а ковалентні радіуси, навпаки, збільшуються від Ge до Pb (див. табл. 34 і 35), то їхня хімічна активність збільшується від германію до плюмбуму. Так, германій за звичайних температур стійкий проти дії кисню, води, соляної і розбавленої сульфатної кислот. Кисень і вода не діють на олово, але свинець окиснюється киснем повітря, утворюючи на поверхні оксидну плівку.

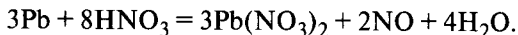
Олово і свинець розчиняються в хлоридній кислоті; при цьому олово більш енергійно взаємодіє з концентрованою хлоридною кислотою:



а розчинення свинцю сповільнюється внаслідок утворення малорозчинної сполуки $PbCl_2$. Як і олово, свинець краще розчиняється в концентрованій HCl , оскільки при цьому утворюється розчинна у воді комплексна сполука:



Розведена чи концентрована нітратна кислота по-різному діє на германій, олово і свинець. Із розведеною HNO_3 свинець взаємодіє з утворенням плюмбум(II) нітрату:

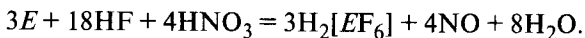
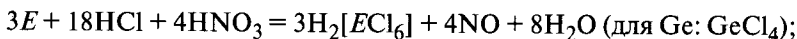


Олово повільно реагує з розбавленою нітратною кислотою:

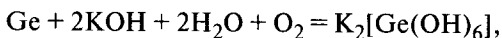


У концентрованій нітратній кислоті свинець розчиняється погано, оскільки плюмбум нітрат, що утворюється, важко розчиняється в концентрованій HNO_3 . Концентрованою нітратною кислотою германій і олово окиснюються до β -германатної і β -станатної кислот, які не розчинні у воді, лугах і кислотах та мають наближений склад H_2GeO_3 і H_2SnO_3 , точніше, $xEO_2 \cdot yH_2O$.

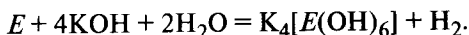
Германій і олово добре розчиняються в суміші кислот HCl і HNO_3 та HF і HNO_3 :



Меншу активність, ніж олово і свинець, германій виявляє відносно лугів. У розчинах лугів він розчиняється лише за наявності окисників:

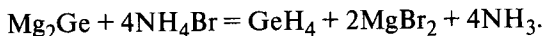


а олово і свинець взаємодіють з водними розчинами лугів:



З активними металами (лужними, лужноземельними, магнієм) германій, станум і плумбум утворюють інтерметалідні сполуки — *германіди*, *станіди* і *плумбіди*, в яких вони мають ступінь окиснення 4—. В цих сполуках стійкість їх зменшується зі збільшенням частки металічного зв'язку, тобто від германію до плумбуму, наприклад для сполук Mg_2Ge , Mg_2Sn і Mg_2Pb .

Сполуки з водородом і галогенами елементів підгрупи Германію. Для двовалентних елементів водневі сполуки нетипові. Стійкість гідридів чотиривалентних елементів у ряду Ge—Sn—Pb зменшується. Найстійкішими є гідриди германію, найпростіший представник яких *моногерман* GeH_4 добувають взаємодією магній германіду Mg_2Ge з амоній бромідом у рідкому амоніаку:

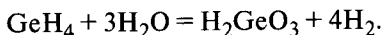


Крім моногерману добуто ряд полігерманів, найскладнішим з яких є Ge_9H_{20} .

Для стануму і плумбуму відомі лише *станан* SnH_4 , *дистанан* Sn_2H_6 і *плумбан* PbH_4 (дуже нестійкий).

Заміна атомів водороду в PbH_4 на радикал — C_2H_5 стабілізує ступінь окиснення плумбуму 4—. Молекула в тетраетилплумбану $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ досить стійка, тому його використовують як антидетонаторну добавку до бензинів.

Як і моносилан SiH_4 , моногерман і моностанан окиснюються киснем, зазнають гідролізу (менш енергійно, ніж SiH_4)

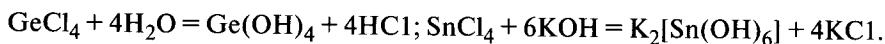


Атоми водороду GeH_4 і SnH_4 , на відміну від SiH_4 , порівняно легко заміщуються на метал. Так, після пропускання GeH_4 крізь водний розчин AgNO_3 відбувається реакція з утворенням аргентум германіду GeAg_4 .

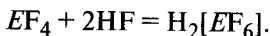
Галогеніди чотиривалентних елементів EHal_4 відомі для Германію і Стануму. Їх добувають безпосередньою взаємодією германію або олова з галогенами. Для плумбуму відомі лише PbF_4 і PbCl_4 . Останній є нестійким і розкладається на PbCl_2 та вільний хлор. Тому зі збільшенням відновних властивостей у ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ тетрабромід і тетрайодид плумбуму не добуто, але комплексні броміди і йодиди плумбуму(IV) відомі. Це солі кислот $\text{H}_2[\text{PbBr}_6]$ і $\text{H}_2[\text{PbI}_6]$, які добувають за реакцією обміну між сіллю кислоти $\text{H}_2[\text{PbCl}_6]$ (наприклад, $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$) і бромідом або йодидом лужного металу.

Високі температури кипіння (сублімації) SnF_4 (705 °C) і топлення PbF_4 (600 °C) доводять, що ці сполуки мають переважно сольовий характер. Усі інші тетрагалогеніди, зокрема сполуки германію, за хімічними власти-

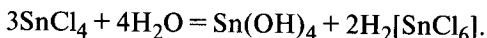
востями є галогенангідридами. Тому вони реагують з водою і лугами:



Унаслідок координаційної ненасиченості тетрагалогеніди приєднують галогеноводень або галогеніди металів з утворенням відповідних комплексних кислот або солей, в яких центральний атом перебуває в sp^3d^2 -гібридизованому стані:

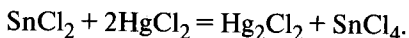
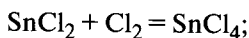


Тому під час гідролізу деяких тетрагалогенідів Германію або Стануму крім гідроксиду утворюються також комплексні кислоти, наприклад:

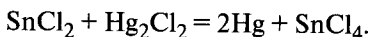


Амонійну сіль $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ гексахлоридостанатної кислоти $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ використовують як протраву під час фарбування тканин.

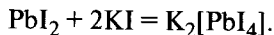
Галогеніди двовалентних елементів відомі для всіх галогенів. Галогеніди германію GeHal_2 і стануму SnHal_2 — сильні відновники. Галогеніди плюмбуму(II) не виявляють відновних властивостей, оскільки ступінь окиснення $2+$ для плюмбуму більш характерний, ніж ступінь окиснення $4+$. Наведемо деякі окисно-відновні реакції станум дихлориду:



В останній реакції білий осад меркурій(I) хлориду відновлюється надлишком SnCl_2 до вільного металу:

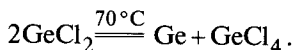


Як акцептори, дигалогеніди можуть приєднувати галогенід-йони та утворювати комплексні, розчинні у воді сполуки:



Стійкість комплексних галогенідів у водному розчині для плюмбуму зростає в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, а для стануму $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$.

Термічно найменш стійкими є дигалогеніди германію, які легко диспропорціонують після нагрівання, наприклад:



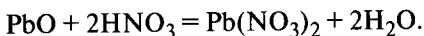
Усі галогеніди, за винятком йодидів, безбарвні. Дигалогеніди стануму і плюмбуму — солі. Сіль стануму(II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переважно використовують у лабораторній практиці як сильний відновник.

Оксиди й гідроксиди елементів підгрупи Германію. Елементи підгрупи Германію з киснем утворюють оксиди $E(\text{II}) \text{EO}$ та оксиди $E(\text{IV}) \text{EO}_2$. Це тверді речовини, які мають високі температури топлення і кипіння,

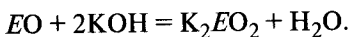
крім PbO_2 , який при нагріванні ($530\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$) відшеплює кисень, утворюючи плюмбум(II) оксид.

Оксиди $E(\text{II})$ і $E(\text{IV})$ мають амфотерні властивості, причому оксиди EO виявляють більш основний, а оксиди EO_2 — кислотний характер. У ряду Ge—Sn—Pb основна функція $E(\text{II})$ і $E(\text{IV})$ оксидів зростає.

$E(\text{II})$ і $E(\text{IV})$ оксиди є малоактивними речовинами: з водою не реагують (GeO_2 дуже мало розчиняється у воді), але взаємодіють з кислотами і лугами. Оксиди SnO і PbO з кислотами утворюють солі, наприклад:

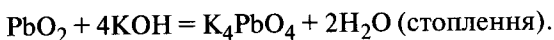
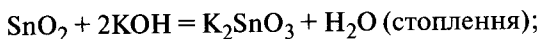
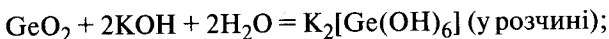


З лугами оксиди краще реагують під час нагрівання:



Солі кислот H_2EO_2 ($E = \text{Ge, Sn, Pb}$) відповідно називають *германітами*, *станітами* і *плюмбітами*. Германіти і станіти — сильні відновники.

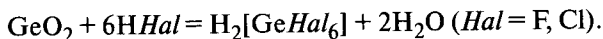
Оксиди EO_2 краще реагують з лугами, ніж відповідні оксиди EO . Залежно від умов перебігу реакції між EO_2 і лугом можна добути різні за складом сполуки, наприклад:



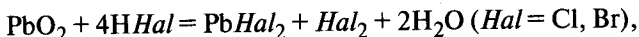
Із $E(\text{IV})$ оксидів лише GeO_2 (гексагональна видозміна) легко розчиняється в лугах; SnO_2 майже в розчинах лугів не розчиняється. Легше реагує з розчинами лугів PbO_2 .

Солі кислот H_2EO_3 відповідно називають *метагерманатами*, *метастантатами* і *метаплюмбатами*, а похідні кислот на зразок H_4EO_4 — *ортогерманатами*, *ортостантатами* та *ортоплюмбатами*.

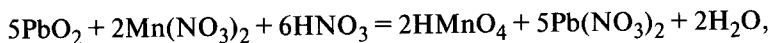
Основна функція $E(\text{IV})$ оксидів виявляється під час взаємодії їх з кислотами. Оскільки кислотна функція GeO_2 виражена сильніше, ніж основна, то GeO_2 реагує лише з кислотами, аніони яких утворюють з Германієм(IV) стійкі комплекси. Тому германій(IV) оксид розчиняється в HCl і HF :



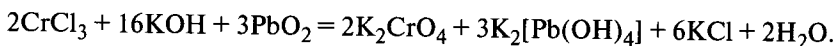
З флуороводневою кислотою реагує також SnO_2 , майже не розчиняючись в інших кислотах. Плюмбум(IV) оксид в кислотах також малоактивний (наприклад, не реагує з HNO_3), але як сильний окисник він енергійно взаємодіє, наприклад, з хлоро- і бромоводневою кислотами:



окиснює йони Mn^{2+} до MnO_4^-

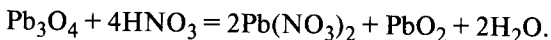


та виявляє окисні властивості в лужному середовищі, наприклад:



Крім PbO і PbO_2 для плюмбуму відомі бінарні сполуки з киснем — Pb_2O_3 і Pb_3O_4 , які є солями плюмбуму(II) відповідно метаплюмбатної H_2PbO_3 та ортоплюмбатної H_4PbO_4 кислот — PbPbO_3 і Pb_2PbO_4 .

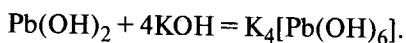
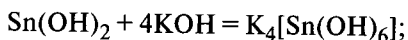
Плюмбум(IV) оксид можна добути взаємодією Pb_3O_4 з нітратною кислотою:



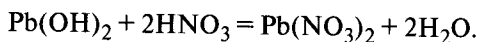
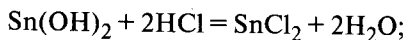
За винятком білих GeO_2 і SnO_2 , оксиди дво- і чотиривалентних елементів підгрупи Германію мають забарвлення: GeO і SnO — чорні; PbO — жовтий (існує також червона видозміна); PbO_2 — темно-коричневий.

Сполуку Pb_3O_4 (сурик) використовують як мінеральну фарбу для фарбування підводних частин суден; PbO (іноді його називають гльотом) застосовують для виробництва акумуляторів, кристалу, емалей, SnO_2 — для виробництва білої емалі та глазури, GeO_2 — для виробництва оптичного скла, SnO — для виготовлення рубінового скла.

Гідроксиди $E(\text{OH})_2$ і $E(\text{OH})_4$ добувають непрямими методами (безпосередньо EO і EO_2 з водою не взаємодіють). Гідроксиди $E(\text{OH})_2$ і $E(\text{OH})_4$ погано розчиняються у воді, тому гідроксиди $\text{Sn}(\text{OH})_2$ і $\text{Pb}(\text{OH})_2$ добувають дією розчинів лугів або амоніаку на розчини солей стануму(II) і плюмбуму(II). Додавати розчин лугу потрібно невеликими порціями в еквівалентних кількостях, оскільки білі осадки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ і $\text{Pb}(\text{OH})_2$, як амфотерні гідроксиди, розчиняються в надлишку лугу:

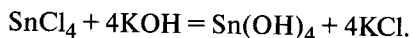
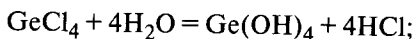


Як амфотерні гідроксиди, $E(\text{OH})_2$ розчиняються в кислотах, з аніонами яких вони не утворюють важкорозчинних солей:



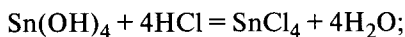
Солі стануму(II) в лужному середовищі (станіти) є сильними відновниками, наприклад, вони відновлюють сполуки бісмуту(III) до металічного бісмуту.

Гідроксиди $E(\text{OH})_4$ добувають осадженням їх лугами із сполук чотиривалентних елементів або гідролізом галогенідів:



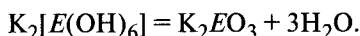
Склад гідроксидів чотиривалентних елементів не відповідає точно стехіометричній формулі $E(\text{OH})_4$. Як індивідуальні сполуки вони не відомі. Гідроксиди — це гідратовані оксиди $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гідроксиди германію(IV) і стануму(IV) — білі, погано розчинні у воді сполуки; $\text{Pb}(\text{OH})_4$ не одержано. Гідроксиди $E(\text{OH})_4$ амфотерні, тому вони розчиняються в кислотах і лугах. Кислотна функція $E(\text{OH})_4$ виражена сильніше, ніж $E(\text{OH})_2$. Свіжоосаджений гідроксид стануму(IV) $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (або H_4SnO_4) називають α -станатною кислотою, яка розчиняється в кислотах і лугах:



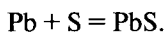
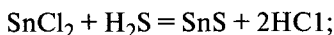
Під час зберігання α -станатна кислота «старіє» і переходить у β -станатну, яка також утворюється під час взаємодії олова з концентрованою нітратною кислотою. В кислотах і лугах β -станатна кислота не розчиняється.

Соли кислот на зразок $\text{H}_2E(\text{OH})_6$ термічно нестійкі; під час нагрівання до 100—150 °С вони відщеплюють воду й переходять у відповідні соли кислоти H_2EO_3 :

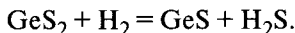


Деякі з них мають практичне значення. Так, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ використовують як протраву під час фарбування тканин. Сіль BaSnO_3 застосовують у радіотехніці як діелектрик.

Сульфіди і тиосоли елементів підгрупи Германію. Із Сульфуром елементи підгрупи Германію утворюють *сульфіди* двох типів: ES і ES_2 (сульфід п्लумбуму(IV) невідомий). Сульфіди двовалентних елементів добувають дією H_2S на розчини солей $E(\text{II})$ або взаємодією сірки і відповідного металу:

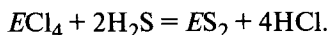


Сульфід германію GeS добувають відновленням GeS_2 воднем:



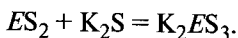
Сульфіди ES мають певне забарвлення: GeS — буро-червоне, SnS — буре, PbS — чорне. У воді та розбавлених кислотах-неокисниках вони не розчиняються.

Дисульфіди — білий GeS_2 і жовтий SnS_2 — добувають дією на сполуки $E(\text{IV})$ сірководнем:

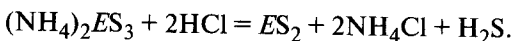


Сульфіди ES мають сольову природу, сульфіди ES_2 належать до кислотних сульфідів, тому розчиняються в сульфідах лужних металів і амонію з утворенням розчинних у воді сульфідосолей (тиосолей) — *сульфідо-*

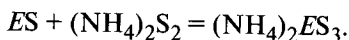
германатів (тіогерманатів) і сульфідостанатів (тіостанатів):



Тіогерманатна і тіостанатна кислоти (H_2ES_3 або H_4ES_4) нестійкі, тому розкладаються на дисульфід відповідного елемента і сірководень. Після підкислення тіогерманатів і тіостанатів випадають відповідно GeS_2 і SnS_2 :



Сульфіди GeS і SnS окиснюються полісульфідами лужних металів або амоніаку:



Сульфіди елементів підгрупи Германію широко застосовують на практиці. Крім природних сульфідів, з яких добувають свинець і германій, використовують кристалічний SnS_2 (входить до складу золотистих фарб для дерева) і кристалічний PbS (як напівпровідник).

Біологічна функція і токсична дія сполук елементів підгрупи Германію. Германій не токсичний; доза 100 мг/кг перорально і 4 мг/кг внутрішньом'язово за одноразового введення не справляють на людину токсичної дії. Недостатній вміст германію, наприклад в раціоні шурів, супроводжується ушкодженням кісткового матриксу. В експериментах на тваринах встановлено, що деякі органічні сполуки цього біоелемента мають протипухлинні властивості.

У медицині германій застосовують при лікуванні анемії та імунодефіцитних станів, а деякі комплекси — як протипухлинні препарати.

Як мікроелемент станум входить до складу рослинних і тваринних організмів та організму людини, в крові якої міститься 0,14 мг, а в печінці — 0,6 мг на 1 кг сирової тканини. Станум надходить до організму людини переважно з їжею. В молоці і свіжих овочах концентрації стануму невеликі — 1 мкг/г і менше. Значно вищий вміст стануму в жирах і жирній рибі (до 130 мкг/г). Станум може міститися в консервах та пакувальній фользі. Впродовж доби до організму дорослої людини надходить близько 50 мг стануму, де 3—10 % цієї кількості всмоктується в травному каналі. В організмі станум переважно міститься у вигляді жиророзчинних солей, зокрема у тканинах знаходиться від 0,5 до 4,0 мкг/г, у кістках — 0,8, нирках, серці й тонкій кишці — 0,1 мкг/г. Станум входить до складу шлункового ферменту гастрину, впливає на активність флавінових ферментів, може підсилювати процеси росту. В експериментах на тваринах показано, що дефіцит стануму супроводжується сповільненням росту й приросту, порушенням мінерального складу внутрішніх органів, погіршенням слуху. Незважаючи на низьку токсичність сполук стануму, токсична доза для людини може становити близько 2 г.

Плюмбум — складова багатьох рослин і тварин. В організм тварин і людини плюмбум потрапляє з питною водою, харчовими продуктами рослинного і тваринного походження. Біологічне значення плюмбуму в організмах повністю не з'ясовано. Всі сполуки плюмбуму отруйні, особливо його органічні похідні. З античних часів відомі хвороби, пов'язані зі свинцевими отруєннями — сатурнізм, або плюмбізм, клінічні прояви якого описав Гіппократ у 370 р. до н. е. При сучасних рівнях техногенного розпорощення сполук плюмбуму (щорічні промислові й транспортні викиди перевищують 400 тис. т, наприклад при спалюванні вугілля в теплових електростанціях і внаслідок використання етилованих бензинів) та його здатності накопичуватися в організмі людини, зокрема в кісткових тканинах. Плюмбум досить небезпечний техногенний за-

брудник навколишнього середовища. У разі отруєння сполуками п.люмбуму виявляються недокрів'я, свинцеві коліки, гепатит. За гострої інтоксикації п.люмбумом найчастіше спостерігаються неврологічні симптоми, свинцева енцефалопатія, «свинцева» колька, нудота, запори, болі по всьому організму, зниження частоти серцевих скорочень та підвищення артеріального тиску, а за хронічної — підвищена збудливість, гіперактивність (порушення концентрації уваги), депресія, зниження розумової активності, гіпертонія, периферична нейропатія, втрата або зниження апетиту, болі в шлунку, анемія, нефропатія, «свинцева кайма», дистрофія м'язів п'ястей рук тощо. Зауважимо, що в дитей засвоєння сполук п.люмбуму з травного каналу відбувається втричі інтенсивніше, ніж у дорослих. У разі тяжкого отруєння сполуками п.люмбуму може настати параліч. Токсична доза для дорослої людини становить 1 мг.

§ 115. ПІДГРУПА ТИТАНУ (*d*-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. Побічну підгрупу IV групи періодичної системи утворюють чотири елементи — Титан, Цирконій, Гафній і Резерфордій.

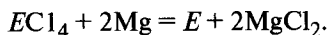
Титан — поширений у природі елемент; його масова частка в земній корі становить $4,5 \cdot 10^{-1} \%$. Серед майже 70 мінералів, що містять титан, найважливішими є рутил TiO_2 , титаномагнетити $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, ільменіт $FeTiO_3$, перовскіт $CaTiO_3$, сфен $CaTiSiO_5$ та ін. Цирконій також є поширеним елементом (масова частка $2 \cdot 10^{-2} \%$). Він утворює кілька мінералів, найважливішими з яких є циркон $ZrSiO_4$ і баделеїт ZrO_2 .

Гафній є супутником цирконію і власних мінералів не утворює. Масова частка його в земній корі становить $1,0 \cdot 10^{-4} \%$.

Резерфордій — штучний радіоактивний елемент.

Усі хімічні елементи підгрупи Титану — поліізотопні. Природний Титан має п'ять ізотопів (масові числа — 46—50), з яких найпоширенішим є нуклід $^{48}_{22}Ti$ (73,4 %). Цирконій також має п'ять стабільних ізотопів (масові числа 90, 91, 92, 94 і 96), а гафній — шість (масові числа 174, 176, 177, 178, 179 і 180).

Титан, цирконій і гафній добувають з оксидів $E(IV)$, які спочатку перетворюють на тетрахлориди ECl_4 , а потім магнієм або натрієм відновлюють до металу:



Титан, цирконій і гафній — сріблясто-білі тугоплавкі метали. Чисті метали легко піддаються механічній обробці: витягуються в дріт, прокатуються у фольгу. Вони стійкі проти корозії, їхні стопи мають високі температури топлення та високу міцність.

Титан і його стопи широко застосовують в авіаційній промисловості та ракетобудуванні. Крім того, титан і цирконій використовують для легування сталі. Титан (у вигляді губки), охолоджений до температури рідкого азоту, дуже добре поглинає газу, зокрема кисень. Це використовують

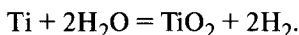
Таблиця 36. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Титану

Хімічний елемент	Електронна конфігурація	Температура, °С		Радіус, нм	
		топлення	кипіння	атома	йона E^{4+}
Титан	$[Ar]3d^24s^2$	1670	3330	0,146	0,075
Цирконій	$[Ar]4d^25s^2$	1885	4340	0,160	0,086
Гафній	$[Xe]5d^26s^2$	2220	4600	0,159	0,085

для створення безкисневої атмосфери та глибокого вакууму в лабораторних і промислових установках. Титан і цирконій — важливі конструкційні матеріали в ядерних реакторах.

Хімічні властивості елементів підгрупи Титану. Титан, Цирконій, Гафній і Резерфордій — електронні аналоги, які мають чотири валентні електрони: два на ns -підрівні зовнішнього енергетичного рівня і два на $(n-1)d$ -підрівні. Тому ці хімічні елементи можуть відщеплювати свої електрони (поводять себе як метали), виявляючи у своїх сполуках ступені окиснення 2+, 3+, 4+. Ступінь окиснення 4+ є найтипівішим для усіх цих елементів.

Радіуси атомів і йонів E^{4+} цирконію й гафнію майже однакові (табл. 36), що зумовлює подібність їхніх властивостей. Хімічна активність металів підгрупи Титану зменшується від титану до гафнію. Під час нагрівання реакційна здатність цих металів збільшується: вони реагують з киснем, азотом, вуглецем, галогенами, утворюючи відповідно сполуки EO_2 , EN , ES , $EHal_4$, а титан під час нагрівання навіть реагує з водою

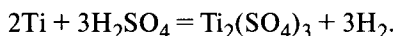


Метали підгрупи титану найкраще розчиняються в сумішах HF і HNO_3 та HCl і HNO_3 , оскільки утворюються стійкі комплексні кислоти на зразок $H[EF_6]$ або $H_2[Cl_6]$. В цьому, як і в багатьох інших випадках, спостерігається їх подібність з елементами головної підгрупи.

Якщо розчинити метали у гідрогенфлуоридній кислоті, то титан утворює сполуки $Ti(III)$, а цирконій і гафній — сполуки $E(IV)$:



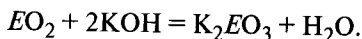
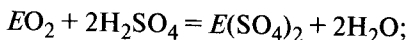
Титан також розчиняється в розбавлених хлоридній і сульфатній кислотах, утворюючи солі $Ti(III)$:



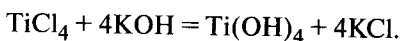
Із розчинами лугів цирконій і гафній майже не взаємодіють; титан реагує з лугами повільно, але краще при нагріванні.

Оксиди й гідроксиди елементів підгрупи Титану. Їхні солі. Оксиди $E(IV)$ EO_2 , які утворюються під час взаємодії металів з киснем, — білі тугоплавкі речовини. На холоді вони не розчиняються у воді, лугах і розбавлених кислотах, крім HF .

Оксиди $E(IV)$ мають амфотерні властивості: кислотна функція їх зменшується, а основна збільшується від TiO_2 до HfO_2 , в якого переважають основні властивості. Слід зазначити, що кислотна й основна функції EO_2 виявляються слабо. Тому з кислотами і лугами оксиди $E(IV)$ реагують лише під час нагрівання (стоплення):



Гідроксиди елементів підгрупи Титану мають змінний склад $EO_2 \cdot nH_2O$. Якщо $n = 1$ або 2 , формули гідроксидів мають вигляд: $EO(OH)_2$ (H_2EO_3) і $E(OH)_4$ (H_4EO_4). Їх добувають взаємодією галогенідів, сульфатів або інших солей з лугами, наприклад:



Гідроксиди — білі драглисті осадки, які, як і оксиди $E(IV)$, виявляють амфотерні властивості. Для гідроксидів $E(OH)_4$ характерні хімічно активна α -форма, яка відносно легко розчиняється в кислотах і гірше в розчинах лугів, та малоактивна β -форма.

Солі кислот H_2EO_3 та H_4EO_4 називають відповідно *метатитанатами* (цирконатами, гафнатами) та *ортотитанатами* (цирконатами, гафнатами). Метатитанат барію $BaTiO_3$ має надвисоку діелектричну проникність, тому його використовують для виготовлення конденсаторів великої ємності та п'єзоелектричних сенсорів.

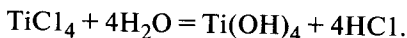
Основна функція оксидів $E(IV)$ EO_2 і гідроксидів $E(OH)_4$ виявляється в тому, що для елементів підгрупи Титану добуто середні солі з різними кислотними залишками.

Для всіх трьох металів відомі нітрати $E(NO_3)_4$, сульфати $E(SO_4)_2$ і перхлорати $E(ClO_4)_4$. З водних розчинів деякі з них можуть кристалізуватися у вигляді кристалогідратів, наприклад, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$; $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $Hf(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і т. п.

Солі у водних розчинах легко гідролізують:



Тетрагалогеніди елементів підгрупи Титану ENa_4 не можна вважати типовими солями. Лише тетрафлуориди мають йонну структуру. Так, титан тетрахлорид (за звичайної температури — рідина) гідролізує майже повністю:



Тому він більше нагадує галогенангідриди, ніж солі. Сольові властивості тетрагалогенідів збільшуються від Ti до Hf .

Тетрагалогеніди — координаційно ненасичені сполуки, тому з галогенідами утворюють комплексні сполуки, наприклад $K_2[EF_6]$.

Усі елементи підгрупи Титану можуть утворювати сполуки зі ступенем окиснення 3+. Проте найстійкішими є сполуки титану(III). При розчиненні титану в кислотах-неокисниках утворюються $TiCl_3$, $Ti_2(SO_4)_3$. Із солей Титану(III) добувають темно-червоний основний гідроксид титану $Ti(OH)_3$.

Сполуки титану(III) подібні деякою мірою до відповідних сполук ванадію(III) і хрому (III). Так, галогеніди титану утворюють з галогенідами лужних металів комплексні солі, наприклад $K_3[TiF_6]$, $Rb_3[TiCl_6]$, а сульфат титану(III) з сульфатами лужних металів — подвійні солі на зразок галунів $MeTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, де $Me = NH_4^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Сполуки титану(III), цирконію(III) і гафнію(III) — сильні відновники.

Біологічна функція і токсична дія сполук елементів підгрупи Титану. Вміст титану в організмі людини становить 9 мг, зокрема в легенях міститься близько 2,4 мг. Досить високою є концентрація титану в лімфовузлах. Добове споживання титану з їжею і рідинами становить 0,85 мг, з них з питною водою 0,002 мг і повітрям 0,0007 мг. Вважають, що підвищений вміст титану в легенях зумовлений його надходженням з пилом. Концентрація титану з віком у легенях людини збільшується в багато разів.

Титан — один із найбільш біологічно інертних металів, які широко застосовують у протезуванні. Титан діоксид завдяки своїй інертності використовують у медичній промисловості для виготовлення сонцезахисних кремів (завдяки fotocутливості) та пігулок, як загушувач і наповнювач.

Цирконій, як і титан, вважають біологічно та фізіологічно інертним елементом. Однак є дані, які свідчать, що цирконій чинить пригнічувальну дію на ріст коріння рослин, але стимулює ріст дріжджів та мікроорганізмів. Щодня до організму людини (норма близько 1 мг) з їжею надходить близько 0,05 мг цирконію. Водорозчинні сполуки цирконію в лужному середовищі кишок можуть перетворюватися на цирконій оксид(IV) і потім всмоктуватися. Фізіологічну роль цирконію вивчено мало. Цирконій може накопичуватися в селезінці, легенях, нирках, м'язах (від 0,01 до 2—3 мг/кг) та у волоссі, де його вміст становить 1,1—1,6 мг/кг. Токсичні й летальні дози цирконію не встановлено.

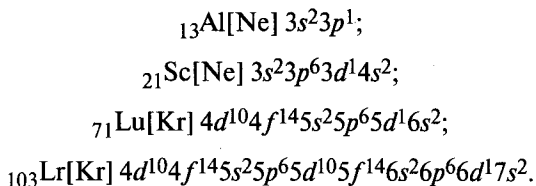
Запитання для самоконтролю

1. Які з *p*-елементів IV групи (C, Si, Ge, Sn, Pb) належать до неметалів, а які — до типових металів?
2. Алотропні форми карбону. Особливості їх структури і властивостей.
3. Чому для Карбону більш характерне утворення зв'язків C—C, а для Силіцію — зв'язків Si—O—Si (порівняйте енергії зв'язків E—E та E—O).
4. Порівняйте властивості та стабільність гідрогеновмісних сполук карбону і силіцію. Як можна пояснити нестабільність гідрогеновмісних сполук силіцію?
5. Як змінюються кислотно-основні властивості в ряду гідроксидів $Ge(OH)_2$ — $Sn(OH)_2$ — $Pb(OH)_2$ та окисно-відновні в ряду оксидів GeO_2 — SnO_2 — PbO_2 ?
6. У чому розчиняються за звичайних умов металічні титан, цирконій і гафній?
7. Яку природу мають тетрахлориди $TiCl_4$, $ZrCl_4$ і $HfCl_4$ — сольову чи галогенангідридну?
8. Схарактеризуйте кислотно-основні властивості TiO_2 , ZrO_2 і HfO_2 .

РОЗДІЛ 15 ЕЛЕМЕНТИ ТРЕТЬОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика. До головної підгрупи третьої групи періодичної системи (короткоперіодний варіант) хімічних елементів належать Бор, Алюміній, Галій, Індій, Талій, а до побічної — Скандій, Ітрій, Лантан і лантананоїди (Церій, Празеодим, Неодим, Прометій, Самарій, Європій, Гадоліній, Тербій, Диспрозій, Гольмій, Ербій, Тулій, Ітербій, Лютецій), Актиній та актиноїди (Торій, Протактиній, Уран, Нептуній, Плутоній, Америцій, Кюрій, Берклій, Каліфорній, Ейнштейній, Фермій, Менделевій, Нобелій, Лоуренсій). Це найбільша група періодичної системи, яка об'єднує 37 хімічних елементів.

Атоми елементів третьої групи характеризуються різною будовою зовнішнього і передостанніх енергетичних рівнів, наприклад:



Із наведених прикладів видно, що на зовнішньому енергетичному рівні атоми містять два або три електрони, а на передостанньому — вісім або дев'ять електронів. Елементи родин лантананоїдів та актиноїдів різняться числом електронів на *f*-підрівнях.

В утворенні хімічних зв'язків беруть участь електрони зовнішніх, частково передостанніх і третього зовні енергетичних рівнів. У елементів цієї групи переважно виявляється ступінь окиснення 3+. Однак деякі елементи можуть виявляти й інші ступені окиснення: Талій 1+; Самарій, Європій, Ітербій 2+; Церій, іноді Празеодим, Тербій і Диспрозій — 4+; актиноїди 4+, 5+, 6+, 7+. Здатність актиноїдів виявляти такі високі ступені окиснення зумовлена близькими значеннями енергій 5*f*-, 6*d*- та 7*s*-орбіталей їхніх атомів.

У межах головної підгрупи нарастають металічні властивості: бор — типовий неметал; алюміній, галій, індій і талій — метали. Елементи побічної підгрупи, що містять по два електрони на *ns*-орбіталі, є характерними активними металами.

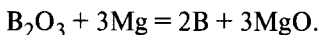
Порівнюючи властивості елементів третьої і четвертої груп, можна зазначити, що головна підгрупа третьої групи подібна до підгрупи Карбону, а побічна дещо нагадує підгрупу Титану. Бор завдяки невеликій масі та розміру атома за своїми властивостями більше подібний до Силіцію, ніж до Алюмінію.

§ 116. БОР (p-елемент)

Добування, фізичні властивості, застосування. Масова частка Бору в земній корі становить $1,3 \cdot 10^{-3} \%$. Природний Бор складається із суміші двох нуклідів: $^{10}_5\text{B}$ (19,57 %) і $^{11}_5\text{B}$ (80,43%).

У природі бор трапляється у вигляді кисневмісних мінералів — сасоліну H_3BO_3 , бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, керніту $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ тощо. Невеликі кількості сполук бору входять до складу бурових вод нафтових родовищ та золи кам'яного вугілля, трапляється у воді деяких гарячих джерел. Сполуки бору входять до складу рослинних і тваринних організмів.

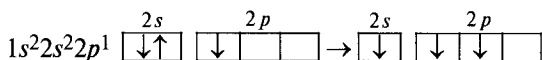
Елементарний бор з природної сировини добувають у кілька стадій. Спочатку розкладають борати (сульфатною кислотою або водою) і отримують боратну кислоту. Далі кислоту нагрівають і переводять її на оксид, який відновлюють магнієм:



Після оброблення продуктів реакції хлороводневою кислотою залишається аморфний бор у вигляді зеленувато-бурого порошку, забрудненого різними домішками. Якщо аморфний бор розчинити в розплавленому алюмінії, то після охолодження утворюється кристалічний бор.

Чистий кристалічний бор — сірувато-чорна речовина із густиною $2,34 \text{ г/см}^3$ і температурами топлення 2074 й кипіння 3658 °С. Радіус атома Бору становить $0,097 \text{ нм}$, йона B^{3+} — $0,025 \text{ нм}$ (к. ч. 4). За твердістю кристалічний бор серед простих речовин займає друге місце після алмазу. За звичайних умов бор досить погано проводить електричний струм. У металургії бор використовують для підвищення міцності сталі та деяких кольорових сплавів, у ядерній техніці — для виготовлення сповільнювальних стрижнів у реакторах, виробництва надпровідникових і надтвердих речовин.

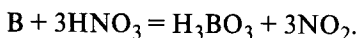
Хімічні властивості Бору. Атом Бору характеризується наявністю п'яти електронів, з яких три перебувають на зовнішньому енергетичному рівні:



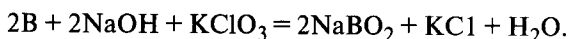
У збудженому стані один $2s$ -електрон переходить на $2p$ -орбіталь, що зумовлює здатність утворення бором трьох рівноцінних sp^2 -гібридизованих зв'язків. Тому для бору найхарактерніші сполуки, в яких його ступінь окиснення дорівнює $3+$. Завдяки наявності в атома бору вакантної p -орбіталі він може утворювати зв'язок за донорно-акцепторним механізмом, утворюючи координаційні сполуки з к. ч. 4 і 3, що відповідає sp^3 - або sp^2 -гібридації його валентних орбіталей. Акцепторна здатність бору є передумовою утворення не лише тетраедричних сполук BX_4 , а й міцних циклічних або ланцюгових зв'язків, наприклад $\text{B}-\text{O}-\text{B}$.

Кристалічний та аморфний бор досить стійкі проти дії різних хімічних реагентів. Обидві видозміни не взаємодіють з водою, водними розчинами

лугів, кислотами-неокисниками. Концентрована нітратна і сульфатна кислоти поступово окиснюють бор до ортоборатної кислоти:



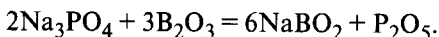
Бор взаємодіє з лугами під час стоплення за наявності окисників, утворюючи розчинні у воді солі метаборатної кислоти:



За звичайних умов бор взаємодіє лише з флуором, а за високих температур — з киснем, хлором, бромом, азотом, вуглецем і металами.

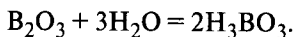
Бор оксид і його похідні. Після нагрівання бору на повітрі до 700 °С він згоряє з утворенням бор(III) оксиду B_2O_3 ; B_2O_3 добувають також зневодненням ортоборатної кислоти. Завдяки великій спорідненості бору до кисню при дуже сильному нагріванні він витісняє відповідні елементи з таких оксидів, як P_2O_5 , CO_2 , SiO_2 , а також оксидів деяких металів.

За звичайних умов B_2O_3 є безбарвною речовиною з атомною кристалічною ґраткою, в основі якої лежать зв'язки $\text{O}-\text{B}-\text{O}$. У кристалах B_2O_3 атоми бору знаходяться в центрі рівностороннього трикутника (BO_3) або тетраедра (BO_4), утвореного з атомів кисню. З розплавленого стану після охолодження утворює переохолоджену рідину — тверду склоподібну масу, яка за температури близько 294 °С переходить у в'язку рідину з температурою кипіння 1500 °С. Бор(III) оксид малолеткий, тому при топленні його з солями кисневмісних кислот він витісняє інші кислотні оксиди:

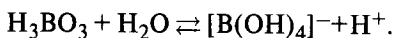


Деякі види скла, утворені різними оксидами металів з бор(III) оксидом, використовують як глазури та емалі. *Глазурами* називають тонкі скляні покриття на різних вогнетривких виробках. *Емалі* — це непрозоре скло, яким здебільшого покривають поверхню металів.

На повітрі оксид бору притягує вологу, а у воді розчиняється з утворенням боратної кислоти:



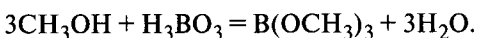
Кислотні властивості боратної кислоти зумовлені не відщепленням йона гідрогену, а приєднанням OH^- -йонів:



За звичайних умов ортоборатна кислота — біла кристалічна м'яка речовина, малорозчинна у воді. Вона має шарувату кристалічну ґратку, в якій молекули H_3BO_3 зв'язані у плоскі шари водневими зв'язками, а самі шари сполучені один з одним (на відстані 0,318 нм) завдяки міжмолекулярним силам. Тому в твердому стані H_3BO_3 — це лусочки, жирні на дотик. У разі нагрівання вона втрачає воду і переходить спочатку у полімерну метаборатну кислоту HBO_2 , а потім у бор(III) оксид:

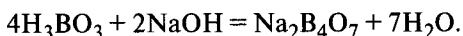


Ортоборатна кислота — дуже слабка, солі — *борати*, похідні HBO_2 . Із спиртами за наявності сульфатної кислоти (для зв'язування води) утворює естери загального складу B(OR)_3 , наприклад з метанолом:

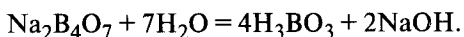


Леткий борнометилловий естер (триметилборат) горить зеленим полум'ям, що використовують для якісного виявлення боратів. Кислоту H_3BO_3 використовують у медицині як дезінфекційний засіб (полоскання горла, промивання ран), у хімічних лабораторіях для виготовлення буферних розчинів, у скляній та інших галузях промисловості.

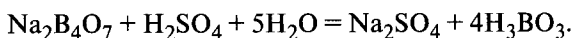
Крім орто- і метаборатної кислот бор може утворювати *ізополікислоти* загального складу $x\text{B}_3\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Досить поширеною і важливою сіллю ізополікислоти $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ є *бура* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, яка трапляється у природі. Крім того, буру добувають нейтралізацією лугом розчину ортоборатної кислоти (з водних розчинів боратів унаслідок гідролізу викристалізують тетраборати):



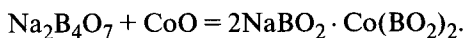
Бура утворює безбарвні прозорі призматичні кристали, які на повітрі звітрюються і каламутніють. Бура розчинна в абсолютному спирті та гліцерині. Внаслідок гідролізу водні розчини бури мають сильнолужну реакцію:



Якщо діяти на натрій тетраборат сульфатною кислотою, то утворюється ортоборатна кислота:



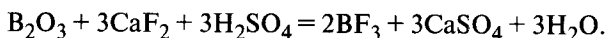
У процесі прожарювання бури з солями деяких металів утворюються подвійні високомолекулярні склоподібні поліборати («*перли бури*»), які мають характерне забарвлення, наприклад, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Cr(BO}_2)_3$ — зелене, $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{Co(BO}_2)_2$ — синє:



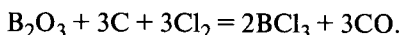
Завдяки здатності розплавленої бури розчиняти оксиди металів її використовують для утворення емалі та глазури, паяння металів, в аналітичній практиці для виявлення деяких металів. Добавка бури до силікатного скла підвищує його термічну та хімічну стійкість. Боросилікатне скло (пірекс, йенське) використовують для виготовлення хімічного посуду, трубопроводів у хімічних виробництвах. Буру також використовують у фарбувальній, фармацевтичній, паперовій промисловості, як дезінфекційний і консервувальний засіб, як мінеральне мікродобриво.

Галогеніди бору. Безпосередньо взаємодіючи з галогенами, Бор утворює сполуки BHal_3 . Найбільше практичне значення мають BF_3 і BCl_3 . Бор три-

флуорид добувають нагріванням B_2O_3 з CaF_2 за наявності концентрованої сульфатної кислоти:

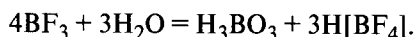


Добування бор трихлориду полягає у хлоруванні розжареної суміші бор(III) оксиду і вугілля:



Галогеніди бору — безбарвні речовини різного агрегатного стану: BF_3 — газ, BCl_3 і BBr_3 — рідини, BI_3 — тверда речовина. У твердому стані вони мають молекулярні ґратки. Відповідно до збільшення довжини зв'язку $B-Hal$ (0,129; 0,173; 0,187; 0,21 нм) в ряду $BF_3-BCl_3-BBr_3-BI_3$ стійкість сполук зменшується.

Усі галогеніди бору належать до галогенангідридів, розкладаються водою з утворенням боратної і галогеноводневої (або комплексної) кислот:

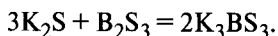


Тетрафтороборатна кислота $H[BF_4]$ утворюється також під час взаємодії бору із сумішшю концентрованих нітратної і флуороводневої кислот:



Тетрафлуороборатна кислота стійка лише в розчині і сильніша, ніж флуороводнева. Більшість її солей добре розчинні у воді. Утворюються вони під час взаємодії BF_3 з флуоридами лужних металів або розчинення відповідних оксидів, гідроксидів, карбонатів у водному розчині тетрафтороборатної кислоти. Тетрафлуороборатну кислоту та її солі широко використовують в органічній хімії як каталізатори.

Сульфід, карбід і нітрид бору. Бор безпосередньо взаємодіє з сіркою, утворюючи *сульфід* B_2S_3 — склоподібну білу тверду речовину; при взаємодії з сульфідами лужних металів він утворює тіоборати:



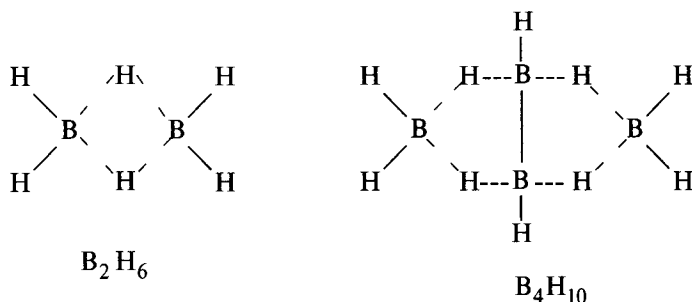
У розчинах, зокрема кислих, тіоборати малостійкі, тому розкладаються. З вуглецем бор утворює *карбід* B_4C — чорні блискучі кристали з температурою топлення $2350^\circ C$, стійкі проти дії різних хімічно активних реагентів.

З азотом бор безпосередньо взаємодіє лише за температури близько $900^\circ C$, утворюючи білий, жирний на дотик порошок, що плавиться за температури $3000^\circ C$. Таку графітоподібну видозміну нітриду бору BN називають «білою сажею». Нітрид бору — хімічно пасивна речовина, не розкладається кислотами і розчинами лугів, погано проводить теплоту, термічно дуже стійка. Його використовують для виготовлення тиглів, високотемпературних мастил, як термоізолятор. Якщо «білу сажу» нагріти до $1200-2000^\circ C$ під тиском близько 700 МПа, то можна добути алмазоподібний нітрид бору — *боразон*, що має твердість алмазу.

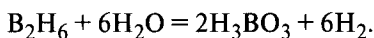
Бориди і борани. Взаємодіючи з металами, бор утворює *бориди* різного складу, наприклад: Mg_3B_2 , Mn_4B , Fe_2B , TaB , Cr_3B_4 , TiB , ZrB_2 тощо. Більшість боридів не відповідає валентним формам вихідних елементів. Це тверді тугоплавкі (2000—3000 °С) сполуки, стійкі проти дії різних хімічних реагентів, мають високу електропровідність. Бориди *d*-елементів (Cr, Zr, Ti, Nb, Ta) та їх стопи використовують для виготовлення деталей реактивних двигунів та лопаток газових турбін.

Безпосередньо бор з воднем не взаємодіє. Суміш *бороводнів* (*боранів*) утворюється внаслідок розкладання боридів лужних і лужноземельних металів. За способом добування і властивостями борани дещо нагадують силани. З виділених у вільному стані бороводнів складу B_nH_{n+4} і B_nH_{n+6} простішими представниками є B_2H_6 , B_4H_{10} — гази, B_5H_9 — рідина, $B_{10}H_{14}$ — тверда речовина.

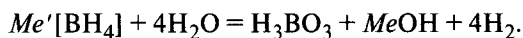
Найпростішу сполуку бору з воднем BH_3 у вільному стані не добуто, але виявлено як нестійкий проміжний продукт. Молекулу диборану B_2H_6 можна розглядати як подвоєну молекулу BH_3 ; атоми водню (по одному з кожної молекули) відіграють роль місткових атомів. Між кожним містковим атомом водню двома атомами бору утворюється трицентровий зв'язок $B-H-B$. Зазначимо, що структури боранів досить складні, в них виявляються зв'язки $B-H$, $B-H-B$ і $B-B$. Нижче зображено графічні формули деяких боранів (штриховою лінією позначено трицентровий зв'язок):



Борани — безбарвні речовини з неприємним запахом, дуже отруйні, досить хімічно активні. Вони легко окиснюються, на повітрі самозаймаються подібно до силанів. Гідроген боранів може заміщуватися галогенами та вуглеводневими радикалами. Борани розчиняються в органічних розчинниках і розкладаються водою:



З гідридами металів диборан утворює *гідридоборати* металів, наприклад $Li[BH_4]$, $Na[BH_4]$. Гідридоборати лужних металів добре розчинні у воді та взаємодіють з нею:



Борани застосовують для виготовлення деяких видів ракетного палива, для вулканізації каучуку, як каталізатори, а Гідридоборати — як дуже сильні відновники.

Біологічна функція Бору. Бор належить до необхідних для нормальної життєдіяльності рослин і тварин хімічних елементів. Бор впливає на вуглеводневий і білковий обміни в рослинах, бере участь у синтезі біофлавоноїдів, є необхідним елементом для росту рослин (за «борного голодування» ріст рослин гальмується, виникає ризик розвитку різних хвороб). Тому сполуки бору використовують як мінеральні добрива, що підвищують урожайність сільськогосподарських культур.

До організму людини бор надходить з їжею. Сполуки бору, що містяться в харчових продуктах (борат натрію і борна кислота), швидко всмоктуються в травному каналі. Засвоєння бору організмом становить понад 90 %. Середньодобова потреба людини в борі досягає 1—2 мг (мінімум надходження бору — 0,2 мг). В організмі дорослої людини міститься близько 20 мг бору. Більше половини загальної кількості бору міститься в скелеті, близько 10 % — в м'яких тканинах. У середньому в тканинах людини і тварин міститься від 0,05 до 0,6 мкг/кг бору, але в зубах і нігтях його концентрація в кілька разів вища. Крім того, бор є в клітинах нервової тканини, паренхіматозних органах, жировій клітковині. У плазмі крові середня концентрація бору становить 0,02—0,075 мкг/мл. У деяких регіонах світу внаслідок підвищеного вмісту бору в довіллі до організму людини щодня потрапляє 17—27 мг бору, і тоді концентрація цього біоелемента в крові зростає до 0,45—0,66 мкг/мл.

Бор відіграє важливу роль в обміні вуглеводів і жирів, ряду вітамінів і гормонів, впливає на активність деяких ферментів. Показано, що введення борату натрію у дозі 5—10 мг/кг зумовлює підвищення рівня цукру в крові. Під впливом боратів інактивуються вітаміни B_2 і B_{12} , пригнічується окиснення адреналіну. Нестача бору може спричинити погіршення мінерального обміну і стану кісткової тканини, тобто бор є надзвичайно важливим елементом у профілактиці та лікуванні остеопорозу.

У медицині здавна застосовують сполуки бору, такі як боратна кислота і бура. Відомо, що сполуки бору мають протизапальну, гіполіпідемічну та протипухлинну дію. Препарати бору мають лікувальний ефект при остеопорозі, артритих і кістковому флуорозі. Буру призначають на початкових стадіях розвитку епілепсії. Токсична доза неорганічних сполук бору для людини в перерахунку на бор може становити близько 4 г.

§ 117. АЛЮМІНІЙ (р-елемент)

Добування, фізичні властивості, застосування. За поширенням у земній корі Алюміній посідає четверте місце серед елементів (після O, H, Si) і перше серед металів; його масова частка становить 8,05 %. Природний алюміній має один стабільний нуклід $^{27}_{13}\text{Al}$. У штучно добутих ізотопів дуже малий період напіврозпаду.

З мінералів алюмінію найбільше значення мають корунд Al_2O_3 , боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і криоліт Na_2AlF_6 . Проте багато алюмінію міститься в алюмосилікатах (ортоклаз KAlSi_3O_8 , слюда $\text{KH}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$, нефелін $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, каолін $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ тощо), які становлять основну масу земної кори. Під дією дощів і вуглекислого газу алюмосилікати вивітрюються з утворенням глини, яка є сумішшю каоліну з піском, вапняком, оксидами феруму та іншими речовинами.

Добувають алюміній електролізом розплавленої суміші криоліту та алюміній оксиду (6—8 % Al_2O_3), який добувають з бокситу, заздалегідь очищаючи його від різних елементів (Fe, Si, Ti тощо). За цим методом добувають алюміній, масова частка якого становить близько 98,9 %. Щоб дістати алюміній високої чистоти (99,99 %), його електролітично рафінують. Дуже чистий алюміній добувають, нагріваючи алюміній флуорид AlF_3 та алюміній до 1100 °С. При цьому утворюється алюміній монофлуорид, який диспропорціонує з виділенням дуже чистого алюмінію.

Алюміній — сріблясто-білий метал, густина якого 2,6989 г/см³, температура топлення 660 °С, кипіння — 2500 °С; кристалізується у гранецентрованій кубічній ґратці. Радіус його атома становить 0,143 нм.

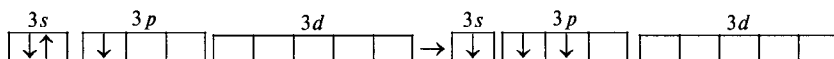
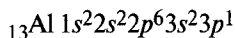
Алюміній — один із найважливіших технічних металів, в якому поєднуються такі якості, як легкість, міцність, корозійна стійкість, здатність утворювати стопи з цінними властивостями. Алюміній характеризується високою пластичністю, добре кується, прокатується на тонкі листи, товщина яких менша ніж 0,01 мм. Фольгу алюмінію використовують у харчовій промисловості та для виготовлення конденсаторів. Оскільки алюміній має високу електропровідність, що дорівнює 0,6 електропровідності міді, з нього виготовляють електричні проводи (вдвічі легші за мідні).

Алюміній широко використовують для виготовлення труб, які застосовують у нафтовій промисловості, збірних башт для зберігання зерна, побутових речей. Чистий алюміній відбиває близько 90 % падаючого проміння, тому з нього виготовляють високоякісні дзеркала. Порошок алюмінію використовують для виготовлення стійкої проти дії атмосферних факторів сріблястої фарби та як добавку до деяких реактивних палив і вибухівок. Алюмінієм насичують поверхні сталевих і чавунних виробів (алітування) для захисту їх від корозії.

Алюміній відновлює оксиди металів, на чому ґрунтується алюмотермічне добування хрому, мангану, ванадію тощо. Суміш Al і Fe_3O_4 (терміт) згоряє за температури близько 3500 °С, тому її використовують для зварювання заліза та наповнення термітних бомб і снарядів.

Основне застосування алюмінію — виробництво стопів, які крім високих механічних властивостей характеризуються легкістю, твердістю і міцністю. Серед стопів алюмінію досить важливим є дюраль (94 % Al, 4% Cu, по 0,5% Mg, Mn, Fe та Si), який використовують в авіа- і суднобудуванні та для виготовлення металевих конструкцій.

Хімічні властивості алюмінію. Атом алюмінію має тринадцять електронів, три з яких перебувають на зовнішньому енергетичному рівні:

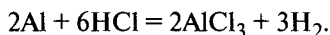


В усіх своїх стійких сполуках алюміній має ступінь окиснення 3+. При утворенні катіонних, аніонних та електронейтральних координаційних

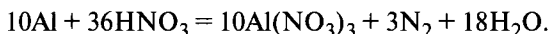
сполук координаційне число алюмінію дорівнює 4 або 6 завдяки sp^3 - та sp^3d^2 -гібридизації його валентних орбіталей.

Алюміній — активний метал. В електрохімічному ряду напруг він стоїть між Mg і Zn. Деяка пасивність алюмінію в хімічних реакціях за звичайних умов зумовлена утворенням на його поверхні тонкої і дуже міцної оксидної плівки, товщина якої становить 10^{-5} мм.

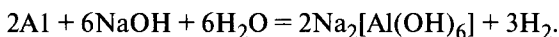
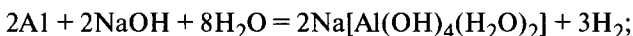
Взаємодія алюмінію з кислотами-неокисниками відбувається з утворенням розчинної солі та виділенням водню:



Концентровані сульфатна і нітратна кислоти алюміній пасивують, розчини цих кислот середньої концентрації поступово його розчиняють:

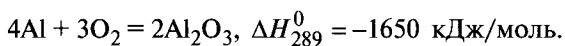


Алюміній дуже легко розчиняється в сильних лугах з утворенням розчинних у воді *гідроксидоалюмінатів*:



Як активний метал алюміній важко утворює сполуки з металами і Гідрогеном, але краще взаємодіє з неметалами.

Оксид, гідроксид алюмінію та їх похідні. Під час нагрівання алюмінію на повітрі він згорає яскравим білим полум'ям з утворенням *оксиду* Al_2O_3 :

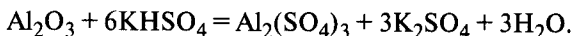
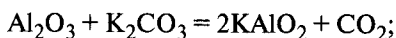


Завдяки великій теплоті утворення Al_2O_3 алюміній відновлює оксиди металів, нітрати, хлорати та інші сполуки.

Алюміній оксид може існувати у вигляді кількох кристалічних форм, з яких найстійкішими є $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Перша з них — це білі тугоплавкі кристали (топляться за температури 2050°C) з ромбодричною кристалічною ґраткою, в якій атом алюмінію оточений шістьма атомами кисню. У природі α -форма алюмінію поширена у вигляді мінералу корунду. Завдяки великій твердості з нього виготовляють шліфувальні круги, бруски тощо. Дрібнозернистий різновид корунду — *наждак* — застосовують для очищення металевих поверхонь та для виготовлення наждачного паперу. В природі трапляються прозорі кристали корунду, забарвлені незначними домішками оксидів Cr_2O_3 (*рубін*) або Ti_2O_3 та Fe_2O_3 (*сапфір*). Рубін і сапфір використовують для виготовлення годинникових підшипників, як дорогоцінні камені, а рубін, крім того, застосовують у квантових генераторах.

Оксид алюмінію виявляє амфотерні властивості, але він не розчинний у водних концентрованих розчинах лугів і сильних кислот. Під час стоплення Al_2O_3 з карбонатами або гідроксидами активних металів, із солями,

наприклад $K_2S_2O_7$ і $KHSO_4$, утворюються розчинні у воді солі алюмінію:



Деякі алюмінати застосовують на практиці. Наприклад, ортоалюмінат кальцію і магнію в суміші з силікатом використовують у вигляді цементу як цінний будівельний матеріал. Штучні алюмосилікати — пермутити $NaAlSiO_4 \cdot nH_2O$ використовують як йоніти для зм'якшення води.

Основне застосування Al_2O_3 — це електролітичне добування алюмінію. Вироби з плавленого оксиду характеризуються високими механічними властивостями і хімічною стійкістю. Дрібнокристалічний порошок Al_2O_3 використовують для хроматографічного розділення молібдену і заліза, ренію і молібдену, ванадію і ренію тощо. Колоїдні розчини Al_2O_3 застосовують для добування спеціального хроматографічного паперу, який характеризується підвищеною роздільною здатністю. З чистого оксиду алюмінію виробляють зубний цемент.

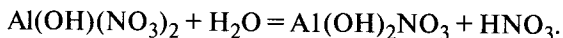
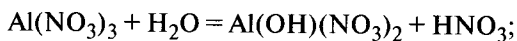
Алюміній гідроксид $Al(OH)_3$ — полімерна сполука. Його можна добути, діючи на розчини солей алюмінію лугом в еквівалентних кількостях; має вигляд білої драглистої маси, розчинної в сильних кислотах і лугах. При відстоюванні осад поступово (з виділенням води) перетворюється на кристалічний $Al(OH)_3$ і втрачає свою активність — «старіє». Під час прожарювання гідроксид алюмінію втрачає воду. Одна з форм дегідратованого гідроксиду — алюмогель, який використовують у техніці як адсорбент. У процесі стоплення $Al(OH)_3$ і Al_2O_3 з лугами утворюються високомолекулярні метаалюмінати. У воді метаалюмінати гідролізують з виділенням $Al(OH)_3$.

З кислотами алюміній гідроксид утворює солі. У водному розчині безбарвний йон Al^{3+} , що має радіус 0,067 нм, гідратований шістьма молекулами води $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Похідні алюмінію більшості сильних кислот добре розчинні у воді та кристалізуються у вигляді гідратів $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ тощо. Сульфат алюмінію з сульфатами Na^+ , K^+ , NH_4^+ під час кристалізації в розчині утворює безбарвні кристали галунів загального складу $MeAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Галуни застосовують у медицині як кровоспинний засіб, для дублення шкіри та як протраву при фарбуванні тканин.

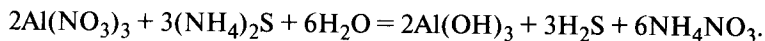
Під час взаємодії $Al(OH)_3$ з водними розчинами сильних лугів утворюються безбарвні гідроксидаалюмінати:



Оскільки основні та кислотні властивості амфотерного гідроксиду алюмінію виражені досить слабо, всі його солі у водному розчині гідролізують:



Ще більше гідролізують солі слабких кислот, а деякі з них, наприклад Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, навіть не можна добути з водних розчинів:



Гідратовані форми солей алюмінію застосовують на практиці. Так, алюміній сульфат використовують для очищення води. При цьому в розчині утворюються колоїдні часточки важкорозчинної основної солі $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ і гідроксиду, які під час осідання захоплюють дрібні часточки та мікроорганізми.

Галогеніди алюмінію. Алюміній активно реагує з галогенами. За кімнатної температури в атмосфері флуору алюміній покривається плівкою AlF_3 , який відрізняється за властивостями від інших своїх аналогів. Флуорид алюмінію — це тугоплавкий кристалічний порошок з йонною ґраткою, у воді майже нерозчинний. Хлор і рідкий бром реагують з алюмінієм вже за звичайної температури. Суміш порошоків йоду й алюмінію спалахує, якщо в неї внести краплю води, що відіграє роль каталізатора. Продуктами реакцій є галогеніди із загальною формулою AlHal_3 , які мають молекулярну кристалічну ґратку. Сполуки алюмінію з хлором, бромом і йодом — безбарвні кристалічні речовини, легкоплавкі, дуже реакційноздатні. Після нагрівання галогенідів AlHal_3 з алюмінієм утворюються похідні алюмінію(I):



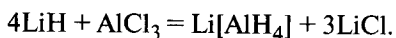
Ці сполуки за температур, нижчих ніж 1000°C , розкладаються за реакцією диспропорціонування:



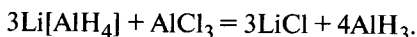
Взаємодія безводних галогенідів алюмінію(III) з водою супроводжується виділенням значної кількості теплоти.

Із галогенідами лужних металів галогеніди алюмінію утворюють координаційні сполуки на зразок $\text{Me}[\text{AlHal}_4]$ і $\text{Me}_3[\text{AlHal}_6]$ з координаційними числами 6 (для флуоридів) та 4 (для інших галогенідів).

Під час взаємодії алюміній хлориду з гідридом літію в етері утворюється літій тетрагідридоалюмінат:



Сполуки алюмінію з воднем, нітрогеном, сульфуром і карбоном. З воднем алюміній безпосередньо не взаємодіє, але в етерному розчині утворюється *алюміній гідрид*:

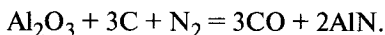


Утворений алюміній гідрид поступово виділяється у вигляді білої аморфної маси полімерної будови $(\text{AlH}_3)_x$. За температури понад 100°C він розкладається на елементи, а з водою повністю гідролізує.

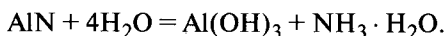
Під час взаємодії атомарного водню з паровою алюмінію за температури -196°C добувають гідрид складу AlH_n (де $n = 1, 2$), який стійкий до температури -76°C .

Унаслідок сильного нагрівання порошку алюмінію з азотом, сіркою та вуглецем утворюються відповідні сполуки AlN , Al_2S_3 , Al_4C_3 .

У промисловості *алюміній нітрид* добувають нагріванням до температури 1700°C суміші оксиду алюмінію з вугіллям в атмосфері азоту:



Алюміній нітрид — білий порошок, який не розкладається під час нагрівання до температури 1800°C . Кристалічний алюміній нітрид не взаємодіє із сильними кислотами і поступово розкладається гарячими розчинами лугів. Кристали його характеризуються високою твердістю, термостійкістю, електропровідністю. Їх використовують для виготовлення абразивних матеріалів. Алюміній нітрид у вигляді пухкого порошку досить активний і поступово розкладається водою:



Алюміній сульфід Al_2S_3 — це білі голчасті кристали з температурою топлення 1120°C , повністю розкладається водою на $\text{Al}(\text{OH})_3$ і H_2S .

Жовтий *карбід алюмінію* Al_4C_3 краще добувати нагріванням до 2000°C оксиду металу з вугіллям. Карбід алюмінію водою розкладається на $\text{Al}(\text{OH})_3$ та CH_4 .

Біологічна функція і токсична дія сполук алюмінію. Алюміній відіграє в організмі важливу фізіологічну роль — бере участь в утворенні фосфатних і білкових комплексів; у процесах регенерації кісткової, сполучної й епітеліальної тканин; чинить, залежно від концентрації, гальмівну або активізуючу дію на травні ферменти; здатний впливати на функцію паразитоподібних залоз. Алюміній у невеликих кількостях потрібний для організму, зокрема для кісткової тканини, але у разі надлишку він може становити серйозну небезпеку для здоров'я. Загалом алюміній належить до токсичних (імунотоксичних) елементів. Токсичність алюмінію пов'язана з його антагонізмом відносно кальцію і магнію, фосфору, цинку й купруму та здатністю впливати на функції паразитоподібних залоз, легко утворювати сполуки з білками, накопичуватися в нирках, кістковій і нервовій тканинах. Токсична доза для людини становить близько 5 г.

У медицині використовують адсорбуючі, обволікальні, антацидні, захисні й знеболювальні властивості препаратів, що містять алюміній. Силікат алюмінію (біла глина, каолін) і палений галун застосовують зовнішньо зазвичай у вигляді присипок, мазей і паст для лікування шкірних захворювань. Алюміній гідроксид застосовують перорально як засіб для зниження кислотності при виразковій хворобі шлунка і дванадцятипалої кишки, гострих і хронічних гастритах та харчових отруєннях. Алюміній гідроксид разом з магній оксидом входить до складу ліків як обволікальний і протикислотний засіб. Алюміній фосфат має противиразкову, адсорбуючу й обволікальну дію, знижує кислотність шлункового соку.

§ 118. ПІДГРУПА ГАЛІЮ (р-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До підгрупи Галію належать: Галій, Індій і Талій. Усі ці елементи досить мало поширені в природі, їх масова частка в земній корі становить, %: $1,9 \cdot 10^{-3}$ (Ga), $5 \cdot 10^{-6}$ (In), $2 \cdot 10^{-4}$ (Tl). Галій, Індій, Талій — рідкісні та розсіяні елементи. Своїх мінералів вони не мають і в природі трапляються з рудами германію, цинку, плюмбуму, купрум та мінералами алюмінію.

Ці метали мають по два природних нукліди: $^{69}_{31}\text{Ga}$ (60,5 %), $^{71}_{31}\text{Ga}$ (39,5 %), $^{113}_{49}\text{In}$ (4,33 %), $^{115}_{49}\text{In}$ (95,67 %), $^{203}_{81}\text{Tl}$ (29,5 %), $^{205}_{81}\text{Tl}$ (70,5 %).

Оскільки галій, індій і талій не мають своїх мінералів, їх добувають як побічні продукти деяких виробництв. Зокрема, галій добувають переважно з бокситів на алюмінієвих заводах.

Сировиною для добування індію і талію є відходи переробки сульфідних поліметалічних руд. Унаслідок досить складного оброблення випалених концентратів спочатку отримують індій гідроксид, а потім оксид, який відновлюють воднем. Чистий металічний індій добувають електролізом водних розчинів його солей (хлориду, сульфату) або лужного розчину гідроксиду. Оскільки сполуки талію досить легкі, вони накопичуються у пилових камерах у вигляді оксиду Tl_2O або сульфату Tl_2SO_4 . Чистий талій добувають електролізом водного розчину талій(I) сульфату.

Галій має молекулярну кристалічну ґратку, індій кристалізується у тетрагональній, а α -талій — у гексагональній решітці.

Галій, індій, талій — це сріблясто-білі метали. Галій та індій досить стійкі проти атмосферних факторів завдяки утворенню на їх поверхні оксидної плівки. Талій легко окиснюється. Всі елементи підгрупи Галію — м'які, легкоплавкі метали, хоча мають досить високі температури кипіння (табл. 37). Найкращим електропровідником є індій, найгіршим — галій.

Леткі сполуки галію, індію, талію забарвлюють безбарвне полум'я в характерні кольори: галій — у темно-фіалковий, індій — у темно-синій, талій — у смарагдово-зелений.

Галій використовують для виготовлення високотемпературних термометрів, оптичних дзеркал, легкоплавких стопів. Температура топлення стопу галію з Sn (12 %) і Zn (6 %) досягає 17°C , а з In, Sn та Zn — 3°C . Стоплюючи галій з фосфором або арсеном, отримують сполуки GaE , які

Таблиця 37. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Галію

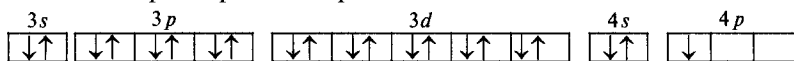
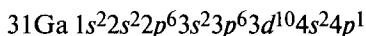
Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура, °C		Радіус, нм	
		топлення	кипіння	атома	йона E^{3+}
Галій	5,09	29,75	2403	0,139	0,076
Індій	7,31	156,80	2024	0,166	0,094
Талій	11,85	303,60	1457	0,171	0,103

виявляють напівпровідникові властивості, тому їх використовують у виробництві транзисторів і сонячних батарей.

Індій використовують для захисного покриття металів, у виробництві дзеркал, для добування легкотопких стопів, напівпровідникових сполук InE ($E = P, As, Sb$) для радіоелектроніки.

Сполуки талію використовують у виробництві оптичного скла та фотоелементів. Стоп ртуті з талієм (8,5 %) має температуру топлення $-60^\circ C$, тому його використовують для наповнення низькотемпературних термометрів.

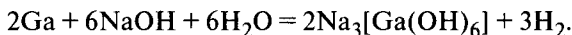
Хімічні властивості елементів підгрупи Галію. Атоми галію, індію і талію на зовнішньому енергетичному рівні містять по три електрони ns^2np^1 , а на передостанньому — вісімнадцять електронів $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$:



Усі елементи підгрупи галію у сполуках виявляють ступені окиснення $3+$, але здатні відновлюватися до ступеня окиснення $1+$. У своїх найважливіших сполуках талій виявляє ступінь окиснення $1+$. Галій, індій, талій утворюють стійкі координаційні сполуки з координаційними числами $6(sp^2d^2$ -гібридизація) і $4(sp^2$ -гібридизація).

Елементи підгрупи галію досить активні метали. В електрохімічному ряду напруг вони розміщуються до водню. З кислотами-неокисниками взаємодіють з утворенням солей і виділенням водню. При цьому галій та індій утворюють сполуки зі ступенем окиснення $3+$, а талій — зі ступенем окиснення $1+$.

Сульфатна і хлоридна кислоти легко розчиняють галій та індій, талій взаємодіє з ними значно повільніше внаслідок утворення на поверхні захисної плівки важкорозчинних солей Tl_2SO_4 і $TlCl$. З нітратною кислотою галій взаємодіє досить повільно, а талій — дуже енергійно. Розчини сильних лугів не взаємодіють з талієм, легко розчиняють галій і досить поволі діють на індій:



Після нагрівання всі три метали взаємодіють з киснем, утворюючи *амфотерні оксиди*: Ga_2O_3 — білий, In_2O_3 — жовтий та оснóвний оксид Tl_2O_3 — темно-коричневий. Усі оксиди погано розчиняються у воді, краще — в кислотах. При нагріванні суміші E_2O_3 (Ga, In) з оксидами лужних металів утворюються сполуки $MeEO_2$ ($Me = Na, K, Rb, Cs$) та Me_3EO_3 .

Оксидам E_2O_3 відповідають *гідроксиди* $E(OH)_3$, які добувають із солей. Гідроксиди галію та індію — безбарвні, талію — бурого кольору. Всі вони драглисті, погано розчинні у воді речовини. В $Ga(OH)_3$ оснóвна і кислотна властивості виявляються однаковою мірою, тоді як в $In(OH)_3$ оснóвні

властивості переважають над кислотними. Під час взаємодії гідроксидів з кислотами утворюються солі гідратованих йонів $[E(H_2O)_3]^{3+}$; сполуки галію та індію — безбарвні, талію — мають жовтуватий колір. Солі сильних кислот добре розчиняються у воді й кристалізуються у вигляді кристалогідратів, наприклад: $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; $In(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$. Сульфати галію та індію з сульфатами амонію і лужних металів утворюють галуни. Гідроксиди галію та індію розчиняються в розчинах сильних лугів з утворенням відповідних *гідроксогалатів* і *гідроксоіндатів*: $Me[E(OH)_4(H_2O)_2]$; $Me_3[E(OH)_6]$.

Після нагрівання Tl_2O_3 з воднем за температури 150—185 °C утворюється талій(I) оксид Tl_2O — чорний гігроскопічний порошок, який взаємодіє з водою та утворює сильну основу $TlOH$. Солі талію(I) зазвичай безбарвні й кристалізуються без наявності води. Галогеніди і сульфат талію(I) погано розчинні у воді, тоді як нітрат і хлорат — розчинні. За дії сильних окисників (хлор, персульфати, перманганати, царська вода) сполуки талію(I) окиснюються до похідних талію(III).

Метали підгрупи Галію взаємодіють з галогенами, утворюючи *галогеніди* $EHal_3$; з хлором і бромом реакції відбуваються за звичайних умов, а з йодом — при нагріванні. Сполуки індію і талію солеподібні, а галогеніди галію мають амфотерну природу. Термічна стійкість галогенідів від флуору до йоду зменшується. Наприклад, талій йодид TlI_3 за температури 40 °C розкладається з утворенням TlI і I_2 .

Тригалогеніди галію, індію, талію — тверді легкотопки речовини, приєднують воду, амоніак, утворюючи сполуки на зразок $[E(H_2O)_6]Hal_3$; $[E(NH_3)_6]Hal_3$. З галогенідами лужних і лужноземельних металів галогенопохідні підгрупи Галію утворюють координаційні сполуки: $K[GaCl_4]$; $K_3[InCl_6]$; $K_3[GaF_6]$ тощо. Талій утворює змішані галогеніди, які містять метал у складі катіона і аніона: $Tl[TlCl_4]$; $Tl_3[TlCl_6]$; $Tl[TlCl_2Br_2]$; $Tl[TlCl_4Br_2]$.

Галій, індій, талій під час нагрівання взаємодіють із сіркою (E_2S_3 , Tl_2S), фосфором, арсеном, стибієм та іншими неметалами. *Фосфіди*, *арсеніди*, *стибіди* мають напівпровідникові властивості і їх застосовують у промисловості.

Порівняння властивостей елементів головної підгрупи третьої групи (В, Al, Ga, In, Tl) показує, що метали підгрупи Галію більше подібні до Алюмінію. Всі вони виявляють у сполуках ступені окиснення 3+, утворюючи координаційні сполуки з координаційними числами 6 і 4. Оксиди й гідроксиди (крім талію) виявляють амфотерні властивості, погано розчинні у воді, взаємодіють з концентрованими розчинами лугів. Солі галію, індію, талію, подібно до сполук алюмінію, у водному розчині гідролізовані.

За хімічними властивостями простих речовин та їх сполук підгрупа Галію подібна до підгрупи Германію. Так, в германію і галію більше стійкі сполуки з вищими ступенями окиснення, а в плюмбуму і талію — з нижчими. Хімічні властивості оксидів і гідроксидів у рядах $Ge-Sn-Pb$ і $Ga-In-Tl$

змінюється однотипно. Подібність талію(I) до лужних металів виявляється в аналогії багатьох сполук, наприклад, в утворенні добре розчинних у воді гідроксидів, нітратів, карбонатів тощо.

Біологічна функція і токсична дія сполук елементів підгрупи Галію. Галій життєво важливий для розвитку рослин. Галій малотоксичний, але його фізіологічне значення для живих організмів ще не з'ясовано. Він здебільшого надходить до організму з їжею і міститься в тканинах у незначних кількостях (0,01—0,06 мкг/г). Є дані, які свідчать про наявність галію в залозах внутрішньої секреції, зокрема гіпофізі. Галій депонується в кістковій тканині й печінці. У тварин у разі отруєння галієм спостерігається ураження нервової системи, що супроводжується морфологічними змінами в печінці й нирках, та ушкодження слизових оболонок травного каналу. Цей елемент здатний порушувати утворення гелів в організмі завдяки підсиленню екскреції амінолевулінової кислоти і порфіринів.

У медицині галій нітрат використовують для лікування гіперкальціємії в онкологічних хворих. Радіоізотоп галію застосовують у діагностиці та лікуванні пухлинних захворювань. Сплави галію із золотом застосовують в стоматології для протезування зубів.

Індій посідає проміжне положення між Галієм і Талієм. Сполуки індію більше токсичні, ніж відповідні сполуки галію, але набагато менше токсичні, ніж сполуки талію (приблизно в 10—100 разів).

Талій має виражену токсичність, зумовлену порушенням йонного балансу катіонів Na^+ і K^+ . Йон Pb^{2+} може утворювати міцні сполуки з сульфуровмісними лігандами, отже, пригнічувати активність ферментів, що містять тіогрупи. Оскільки йонні радіуси K^+ і Pb^{2+} близькі, вони мають подібні властивості й здатні заміщати один одного у ферментах. Катіон Pb^{2+} має більшу, порівняно з катіоном K^+ , здатність проникати крізь клітинну мембрану всередину клітини. При цьому швидкість проникнення йонів Pb^{2+} у 100 разів більша, ніж у лужних металів. Це спричинює різке зміщення рівноваги Na/K балансу, що призводить до функціональних порушень нервової системи. Крім того, талій порушує функціонування різних ферментних систем, інгібує їх, перешкоджаючи синтезу білків. Те, що талій є ізоморфним «мікроаналогом» йонів K^+ , доводить, що токсичність його сполук для людини значно вища, ніж у сполук плумбуму і ртуті. Середня летальна доза людини становить близько 0,6 г. За гострого отруєння талієм уражуються нервова система, серце, гладка мускулатура, печінка, нирки, шкіра, волосся. Антитоксичними у разі отруєння талієм є сульфуровмісні речовини і препарати — цистин, метіонін та деякі інші, які зв'язують йони Pb^{2+} і сприяють його виведенню з організму.

§ 119. ПІДГРУПА СКАНДІЮ (*d*-елементи)

Фізичні властивості, добування, застосування. До підгрупи Скандію належать Скандій, Ітрій, Лантан, Актиній. Скандій та його аналоги, кожний у своєму періоді, є першими *d*-елементами, тобто у них перших починають заповнюватися електронами *d*-орбіталі передостанніх енергетичних рівнів атомів.

Скандій, Ітрій та Лантан — досить поширені елементи, їх масова частка в земній корі становить, %: 10^{-3} (Sc), $2,0 \cdot 10^{-3}$ (Y), $2,9 \cdot 10^{-3}$ (La). Актиній малопоширений у природі. На його масову частку припадає $6 \cdot 10^{-10}$ %.

Природні Скандій та Ітрій мають по одному ізотопу, Лантан — два ($^{138}_{57}\text{La}$ — 0,1 %, $^{139}_{57}\text{La}$ — 99,9 %), а для Актинію відомі лише радіоактивні ізотопи, з

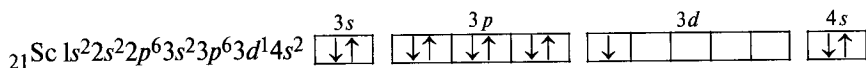
яких у природі трапляються нукліди $^{227}_{89}\text{Ac}$ з періодом напіврозпаду 22 роки.

Скандій, ітрій і лантан своїх мінералів не утворюють, тому їх добувають під час перероблення гірських порід та руд різних металів, що містять лантаноїди і торій. Незначні кількості актинію містяться в уранових рудах. Мінералів, що містять метали підгрупи Скандію, досить багато, але переробка їх дуже складна і кінцевими продуктами є сульфати або флуориди відповідних елементів. У вільному стані скандій, ітрій і лантан добувають металотермічним методом (наприклад, нагрівають флуориди з металічним кальцієм в атмосфері аргону) або електролізом розплавлених солей. Актиній — продукт радіоактивного розпаду нукліду урану $^{235}_{92}\text{U}$.

У вільному стані скандій, ітрій, лантан та актиній — сріблясто-білі метали, які на повітрі вкриваються оксидною плівкою, що захищає їх від подальшої дії кисню. Всі вони досить м'які та легкі, крім актинію, який належить до важких металів. Елементи підгрупи скандію мають досить високі температури топлення і кипіння (табл. 38), добре проводять тепло та електричний струм. Зокрема, електропровідність лантану вдвічі перевищує електропровідність ртуті.

Метали підгрупи Скандію мають практичне застосування. Скандій та ітрій використовують як конструкційний матеріал в ракето- та літакобудуванні, атомній енергетиці. Сполуки скандію застосовують у скляній і керамічній промисловості, металургії та як каталізатори. Ітрій використовують для антикорозійного покриття металів, виготовлення легкоплавких сплавів. Сполуки ітрію застосовують у напівпровідниковій техніці, а радіоактивний нуклід $^{90}_{39}\text{Y}$ — у медицині для пригнічення розвитку злоякісних пухлин. Лантан у вигляді металу, стопів і сполук використовують у різних галузях промисловості, зокрема в чорній і кольоровій металургії. Присадки лантану до сталей, чавуну і стопів кольорових металів поліпшує їх механічні властивості, підвищує жаростійкість та опір корозії.

Хімічні властивості. Атоми елементів підгрупи Скандію мають на зовнішньому енергетичному рівні по два електрони ns^2 , а на передостанньому — дев'ять $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^1$, наприклад:



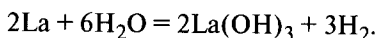
Таблиця 38. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Скандію

Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура, °С		Радіус, нм	
		топлення	кипіння	атома	йона
Скандій	3,02	1541	2850	0,164	0,089 (к. ч. 6)
Ітрій	4,47	1528	3322	0,181	0,116 (к. ч. 8)
Лантан	6,16	920	3450	0,187	0,130 (к. ч. 8)
Актиній	10,10	1050	3590	0,203	0,126 (к. ч. 6)

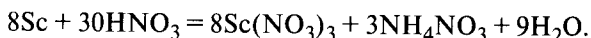
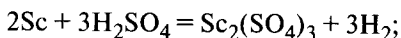
У сполуках скандій та його аналоги виявляють ступінь окиснення 3+ і є елементами переважно з металічними властивостями.

У координаційних сполуках скандій виявляє координаційне число 6, а ітрій і лантан — 8 і навіть 9. Здатність аналогів скандію до комплексоутворення виражена досить слабо. Виняток становить сам скандій, який утворює стійкі координаційні сполуки. В цьому відношенні за властивостями він близький до Цирконію і Гафнію.

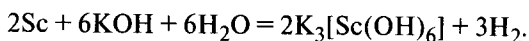
Скандій, Ітрій, Лантан і Актиній характеризуються досить високою хімічною активністю, яка зростає зі збільшенням атомної маси елементів. В електрохімічному ряду напруг метали підгрупи Скандію розміщені до водню. Металічний скандій завдяки пасивації з водою не реагує, ітрій дуже повільно окиснюється в гарячій воді; найактивніше взаємодіє з водою лантан (за звичайних умов):



Усі метали підгрупи Скандію досить легко взаємодіють з кислотами-неокисниками та кислотами-окисниками, наприклад:



З водними розчинами лугів реагує лише скандій, утворюючи гідроксидоскандати та виявляючи при цьому подібність до алюмінію:



При нагріванні металів на повітрі до температури 400—500 °С утворюються оксиди: Sc_2O_3 — амфотерний з переважанням основної функції, Y_2O_3 , La_2O_3 , Ac_2O_3 — основні. Всі вони є білими важкотопкими, важкорозчинними у воді речовинами (активність взаємодії з водою в ряду Sc_2O_3 — Y_2O_3 — La_2O_3 — Ac_2O_3 зростає), але добре розчинними у мінеральних кислотах.

Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ добувають із солей. Усі вони є основами, крім амфотерного $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Основні властивості гідроксидів у ряду Sc—Ac посилюються. Під час взаємодії гідроксидів із сильними кислотами утворюються солі безбарвних гідратованих йонів $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_{6-8}]^{3+}$. Із солей оксигеновмісних кислот нітрати добре розчинні, а карбонати і фосфати — малорозчинні у воді. Так, більшість солей оксигеновмісних кислот кристалізуються зі значною кількістю молекул води: $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ тощо. Солі скандію та його аналогів гідролізують у водних розчинах з утворенням основних солей. Відповідно до збільшення основних властивостей гідроксидів у ряду Sc—Ac в цьому самому ряду послаблюється гідроліз солей.

Скандій, Ітрій і Лантан з галогенами утворюють галогеніди EHal_3 , які мають властивості солей типових металів. Флуориди утворюються за дії HF на розчини відповідних солей; вони малорозчинні у воді. Із флуори-

дів лише ScF_3 здатний у розчині утворювати координаційні сполуки: $\text{Me}'[\text{ScF}_4]$, $\text{Me}_3[\text{ScF}_6]$. Флуорид ітрію взаємодіє з флуоридами активних металів лише під час стоплення з утворенням координаційних сполук $\text{Cs}_3[\text{YF}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{YF}_6]$ тощо. Безводні хлориди добувають під час нагрівання суміші відповідного оксиду з хлором за наявності вугілля. Всі хлориди добре розчинні у воді, тому з розчину виділяються з кристалізаційною водою: $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Броміди і йодиди за своїми властивостями нагадують хлориди.

За високих температур скандій, ітрій і лантан із сіркою утворюють *сульфіди* E_2S_3 , забарвлені у жовтий колір. З азотом, вуглецем, бором елементи підгрупи Скандію утворюють відповідні сполуки — *нітриди* EN , *карбіди* EC_2 , *бориди* EB . Всі вони характеризуються високими температурами плавлення, стійкістю проти дії різних хімічних реагентів.

Із воднем метали підгрупи Скандію взаємодіють за температури 300—600 °С з утворенням *гідридів* EH_2 і EH_3 , які мають сольові властивості, вони досить стійкі і характеризуються високою електропровідністю.

Порівняння властивостей елементів III групи показує, що скандій і його аналоги ведуть себе як типові метали, що відрізняє їх від елементів підгрупи галію, оксиди яких виявляють амфотерність. Винятком є скандій, подібний до алюмінію. За хімічною активністю простих речовин та їхніх сполук елементи підгрупи Скандію поступаються лише лужним і лужноземельним металам.

§ 120. ЛАНТАНОЇДИ (f-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До лантаноїдів належать елементи з порядковими номерами 58—71, які в періодичній системі розміщуються за Лантаном і дуже подібні за своїми властивостями. Родина лантаноїдів об'єднує чотирнадцять елементів: Церій, Празеодим, Неодим, Прометій, Самарій, Європій, Гадоліній, Тербій, Диспрозій, Гольмій, Ербій, Тулій, Ітербій, Лютецій. Лантаноїди, а також Лантан та Ітрій, що в природі трапляються разом з ними, називають *рідкісноземельними елементами* (РЗЕ). Родину рідкісноземельних елементів, у свою чергу, поділяють на церієві (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) та ітрієві (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y).

Метали родини лантаноїдів було відкрито на межі XIX—XX ст.: Ce (1839), Pr (1885), Nd (1885), Pm (1947), Sm (1879), Eu (1901), Gd (1880), Tb (1843), Dy (1886), Ho (1879), Er (1843), Tm (1879), Yb (1878), Lu (1907).

У природі лантаноїди досить поширені, їх масова частка в земній корі становить $1,6 \cdot 10^{-2} \%$. При цьому елементи з непарними атомними номерами містяться в земній корі у менших кількостях, ніж їхні сусіди з парними.

Природний Церій має чотири ізотопи, Європій і Лютецій — по два, Ербій — шість, Неодим, Самарій, Гадоліній, Диспрозій, Ітербій — по сім, а інші елементи — по одному ізотопу. Радиоактивний елемент Прометій стабільних ізотопів не має, і в природі майже не трапляється.

Незважаючи на те що лантанойди було відкрито до початку ХХ ст., тривалий час багато з них не були виділені в чистому вигляді та маловивчені. Останнім часом розроблено нові, ефективні методи їх розділення. Нині лантанойди добуто не лише у вигляді окремих сполук, а й у вигляді чистих металів.

Відомо понад 250 мінералів, що містять рідкісноземельні елементи. Однак найважливішими з них для технології добування лантанойдів є монацит $(\text{Ce}, \text{La} \dots)\text{PO}_4$, бастнезит $(\text{Ce}, \text{La} \dots)\text{FCO}_3$, лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ та ін.

Перероблення руд з метою добування чистих сполук досить складна і належить до дуже важких завдань хімічної технології. При розділенні рідкісноземельних елементів використовують методи фракційної кристалізації, йонообмінної хроматографії, екстракції тощо.

Метали-лантанойди добувають металотермічним методом (відновленням безводних галогенідів металічним кальцієм у середовищі аргону) або електролізом розплавлених солей. Радіоактивний елемент Прометій добувають штучно в процесі ядерних перетворень.

Лантанойди — типові метали, подібні за своїми властивостями до лантану та ітрію. У вигляді простих речовин лантанойди — сріблясто-білі метали (Pr і Nd ледь жовтуваті), досить стійкі проти атмосферного впливу, але у вологому повітрі швидко окиснюються і втрачають металічний блиск. Усі вони досить важкі й характеризуються високими температурами топлення (табл. 39). Метали високої чистоти пластичні, легко піддаються деформації (куються, прокатуються), мають невисоку твердість. Лантанойди досить добре проводять тепло та електричний струм; їх електропровідність близька до електропровідності ртуті.

Лантанойди у вигляді металів, стопів і хімічних сполук застосовують у різних галузях народного господарства. Присадки лантанойдів до сталі, чавуну і стопів кольорових металів поліпшують їхні механічні властивості, підвищують корозійну здатність і жаростійкість. У виробництві кераміки оксиди лантанойдів застосовують для забарвлення фарфору, а також як глазурі та емалі. Лантанойди та їхні сполуки використовують як каталізатори в органічних і неорганічних синтезах, а також як матеріал у радіо- та електротехніці, в атомній енергетиці під час спорудження атомних реакторів, у телевізійній і мікрохвильовій апаратурі.

Хімічні властивості. Атоми металів родини лантанойдів на останньому енергетичному рівні містять по два електрони, на передостанньому — 8 або 9 (Gd, Lu) і різняться один від одного за кількістю електронів на $4f$ -орбіталі. Максимально можливе число електронів на $4f$ -орбіталі (14) визначає число елементів родини лантанойдів. Електронну конфігурацію атомів лантанойдів виражають загальною формулою $[\text{Xe}]4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ (див. табл. 39). За хімічними і спектроскопічними даними енергетичні стани $4f$ - та $5d$ -орбіталей дуже близькі, але для лантанойдів $4f$ -стан енергетично більш вигідний. Тому в їхніх атомах (крім Gd, Lu) $5d$ -електрон, на відміну від лантану, переходить на $4f$ -орбіталь. За незначного збудження один

Таблиця 39. Деякі властивості лантанойдів

Порядковий номер	Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура топлення, °С	Радіус, нм		Електронні структури атомів, починаючи з 4f-орбіталі
				атома	йона*	
58	Церій	6,79	804	0,183	0,134	4f ² 5s ² 5p ⁶ 6s ²
59	Празеодим	6,77	932	0,182	0,132	4f ³ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
60	Неодим	7,01	1024	0,182	0,130	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
61	Прометій	7,26	1170	0,181	0,128	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
62	Самарій	7,54	1072	0,181	0,127	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
63	Європій	5,25	826	0,202	0,126	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
64	Гадоліній	7,89	1312	0,179	0,125	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
65	Тербій	8,27	1450	0,177	0,124	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
66	Диспрозій	8,54	1409	0,177	0,122	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
67	Гольмій	8,80	1470	0,176	0,121	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
68	Ербій	9,05	1522	0,175	0,120	4f ¹² 5s ² 5p ⁶ 6s ²
69	Тулій	9,32	1545	0,174	0,119	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
70	Ітербій	6,96	821	0,193	0,118	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 6s ²
71	Лютецій	9,84	1663	0,174	0,117	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²

*Радіуси йонів E³⁺ наведено для елементів із к. ч. 9.

з 4f-електронів (іноді два) переходить на 5d-орбіталь. Інші 4f-електрони екрановані від зовнішньої дії 5s²5p⁶-електронами і не впливають на хімічні властивості більшості лантанойдів. Тому властивості лантанойдів переважно визначаються 5d¹6s²-електронами і дуже подібні між собою. Лантанойди в сполуках виявляють ступінь окиснення 3+. Однак деякі елементи можуть виявляти інший ступінь окиснення: 4+ (Ce, Pr, Tb), 2+ (Sm, Eu, Yb, за певних умов Nd, Dy, Tm). В координаційних сполуках, що утворюються завдяки зв'язкам f-орбіталей, лантанойди виявляють координаційні числа 9 і навіть 10—14; відомі сполуки з координаційними числами 5, 6, 7, 8.

У ряду лантанойдів зі збільшенням заряду ядра атома послідовно наростає кількість f-електронів, що зумовлює збільшення ефективних зарядів їх ядер. Це призводить до зменшення атомних і йонних радіусів у ряду Ce—Lu (лантанойдне стиснення). Незважаючи на подібність властивостей лантанойдів та їх сполук, спостерігається певна відмінність. При цьому деякі з властивостей у ряду Ce — Lu змінюються монотонно (завдяки лантанойдному стисненню), а інші періодично (внутрішня періодичність). Як видно з даних табл. 39, від Ce до Lu в змінах густини й температури топлення виявляється внутрішня періодичність. Мінімальні значення цих величин припадають на європій та ітербій.

Лантанойдам властива висока хімічна активність. В електрохімічному ряду напруг вони розміщені до гідрогену. Метали розкладають воду (по-

ступово на холоді та дуже швидко під час нагрівання) з виділенням водню і легко розчиняються в хлоридній, сульфатній і нітратній кислотах. У фосфатній і флуороводневій кислотах вони не розчиняються внаслідок утворення захисної плівки малорозчинних солей. З лугами лантаноїди не взаємодіють.

Лантаноїди як активні метали під час нагрівання взаємодіють з киснем, азотом, сіркою, вуглецем, воднем. З більшістю металів утворюють стопи.

Сполуки лантаноїдів(II). Ступінь окиснення 2+ найчастіше виявляє Європій. Похідні Eu(II), Sm(II), Yb(II) нагадують сполуки елементів підгрупи Кальцію. *Оксиди EO* й *гідроксиди E(OH)*₂ виявляють основні властивості. Добуто добре розчинні у воді *галогеніди EHal*₂ та погано розчинні *сульфати ESO*₄. Водень взаємодіє з лантаноїдами за температури 300—400 °С з утворенням гідридів сольового характеру *EH*₂. Водневі сполуки лантаноїдів дуже хімічно активні речовини, енергійно взаємодіють з водою, киснем, галогенами та іншими окисниками. *Сульфід* *ES* добувають під час нагрівання до 1350 °С суміші алюмінію, оксиду, оксалату та сульфідру *E*₂S₃. За звичайних умов це тугоплавкі речовини (*t*_{топл} ~ 2000 °С), розкладаються розведеними розчинами мінеральних кислот.

Похідні лантаноїдів(II) досить сильні відновники й окиснюються до похідних зі ступенем окиснення 3+.

Сполуки лантаноїдів(III). Ступінь окиснення 3+ характерний для всіх лантаноїдів.

*Оксиди E*₂O₃ утворюються під час нагрівання лантаноїдів на повітрі понад 200 °С. На практиці їх добувають у процесі термічного розкладання оксалатів, карбонатів або нітратів. Усі оксиди *E(III)* — це важкотопкі порошки, більшість з яких забарвлені у різні кольори. У воді вони майже не розчиняються; виявляють основні властивості. Відповідні їм *гідроксиди E(OH)*₃ добувають у вигляді аморфних осадів за обмінними реакціями. Зі збільшенням порядкового номера елемента основні властивості оксидів *E(III)* послаблюються. Під час взаємодії оксидів і гідроксидів із сильними кислотами утворюються солі з гідратованими йонами [*E(H*₂O)_{*n*}]³⁺. Йони Ce³⁺, Gd³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺ — безбарвні, йони Eu³⁺, Tb³⁺, Pm³⁺ — рожеві, йони Ho³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺ — жовті, йони Pr³⁺, Tm³⁺ — зелені, йони Nd³⁺, Er³⁺ — червонуваті.

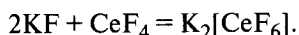
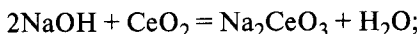
Солі кисневмісних кислот — сульфати *E*₂(SO₄)₃ і нітрати *E(NO*₃)₃ лантаноїдів у воді розчинні, тому з розчину кристалізуються у вигляді кристалогідратів, наприклад *E*₂(SO₄)₃ · 8H₂O, *E(NO*₃)₃ · 6H₂O. Нітрати і сульфати лантаноїдів з солями лужних металів та амонію утворюють подвійні й координаційні солі, наприклад: *Me*₂[*E(NO*₃)₅] · 4H₂O, *E(NO*₃)₃ · 2NH₄NO₃ × 2H₂O, *E*₂(SO₄)₃ · *Me*₂SO₄ · H₂O тощо. До важкорозчинних у воді солей лантаноїдів кисневмісних кислот належать молібдати *E*₂(MoO₄)₃, вольфрамати *E*₂(WO₄)₃, фосфати *E(PO*₃)₃ і *EPO*₄, карбонати *E*₂(CO₃)₃, ванадати *EVO*₄, ніобати *ENbO*₄ тощо.

Галогеніди $E\text{Hal}_3$ добувають під час нагрівання понад 200°C лантаноїдів з галогенами. Всі вони є солями; $E\text{Hal}_3$ дуже гігроскопічні, за винятком флуоридів, і легко гідролізують. Після нагрівання на повітрі галогеніди розкладаються, утворюючи спочатку оксогалогеніди $E\text{OHal}$, а потім відповідні оксиди. Під час стоплення флуоридів EF_3 з флуоридами лужних металів утворюються координаційні сполуки на зразок $\text{Me}'_3[\text{EF}_6]$, стійкість яких зростає зі зменшенням радіуса йона E^{3+} .

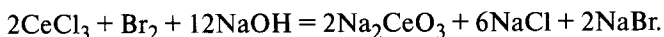
Сульфіди $E_2\text{S}_3$ добувають під час взаємодії H_2S з оксидами або оксалатами лантаноїдів за температури $1000\text{—}1300^\circ\text{C}$. Вони не розчинні у воді, розкладаються розбавленими розчинами мінеральних кислот. Завдяки високим температурам топлення їх використовують для виготовлення вогнетривкої кераміки.

Гідриди EH_3 утворюють усі лантаноїди за безпосередньої взаємодії з водою ($300\text{—}400^\circ\text{C}$). Вони належать до сполук сольового типу, хімічно активні речовини.

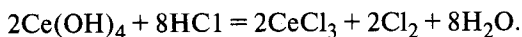
Сполуки лантаноїдів (IV). З похідних лантаноїдів зі ступенем окиснення $4+$ найстійкіші сполуки утворює церій. Блідо-жовтий *церій(IV) оксид* і відповідний йому гідрат жовтого кольору $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ виявляють слабкі амфотерні властивості. Під час взаємодії $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ з кислотами утворюються солі з йоном $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ оранжевого кольору. Добуті солі $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_4$ тощо у водному розчині дуже гідролізовані. Після стоплення CeO_2 з лугом, а CeF_4 з KF утворюються відповідно оксидо- і флуоридоцерати:



Сполуки церію(IV) утворюються також у процесі окиснення сполук церію(III) в лужному середовищі, наприклад:



Сполуки церію(IV) в кислих розчинах є окисниками і відновлюються до сполук церію(III):



Ступінь окиснення $4+$ в сполуках виявляють празеодим і тербій, але вони малостійкі і є сильними окисниками.

§ 121. АКТИНОЇДИ (*f*-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До родини актиноїдів належать подібні за властивостями 14 елементів, розміщені в періодичній системі за Актінієм, з порядковими номерами $90\text{—}103$: Торій, Протактиній, Уран, Нептуній, Плутоній, Америцій, Кюрій, Берклій, Каліфорній, Ейнштейній, Фермій, Менделевій, Нобелій, Лоуренсій. Всі актиноїди радіоактивні.

Елементи родини актиноїдів було відкрито в період 1940—1961 рр.: Th (1828), Pa (1918), U (1789), Np (1940), Pu (1940), Am (1944), Cm (1944), Bk (1949), Cf (1950), Es (1952), Fm (1952), Md (1955), No (1963), Lr (1961).

У земній корі трапляються лише три елементи — Торій, Протактиній, Уран, інші добуті штучно внаслідок ядерних реакцій. Масова частка їх у земній корі становить, %: $8 \cdot 10^{-4}$ (Th), $2,5 \cdot 10^{-4}$ (U), 10^{-10} (Pa).

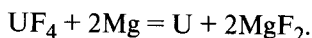
Природний уран має три ізотопи $^{238}_{92}\text{U}$ (99,27 %), $^{235}_{92}\text{U}$ (0,72 %) і $^{234}_{92}\text{U}$ (0,0057 %), торій — один, протактиній — 20 ізотопів з масовими числами 216—218, 222—238. У природі найстабільнішим є нуклід $^{231}_{91}\text{Pa}$ з періодом піврозпаду $3,43 \cdot 10^4$ років.

Для всіх актиноїдів характерний розпад ядер завдяки спонтанному поділу. При цьому, що важче ядро, то більше виражений спонтанний поділ ядер.

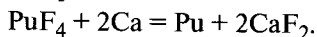
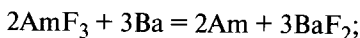
У земній корі Уран трапляється у вигляді мінералів уранініту (U, Th) O_2 , ураніту (U $_3\text{O}_8$), карнотину $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та ін. Найбагатшими на Торій є мінерали торіаніт ThO $_2$, торит ThSiO $_4$, монацит тощо. Уран і Торій трапляються в багатьох мінералах разом з рідкісноземельними елементами. Протактиній малопоширений у природі, він завжди входить до складу уранових руд.

Серед актиноїдів найбільше добувають торію та урану. Сполуки торію добувають переважно з монациту дуже складною переробкою і розділенням з рідкісноземельних елементів. У вільному стані його добувають відновленням хлориду ThCl $_4$ або оксиду ThO $_2$ металічним кальцієм та електролізом ThF $_4$ або KThF $_5$ в розплаві галогенідів лужного металу. Дуже чистий торій добувають розкладанням торій йодиду.

Уран добувають з уранових руд. Після їх перероблення вилучають UF $_4$, який відновлюють кальцієм або магнієм:



Для добування у вільному стані інших актиноїдів найчастіше використовують флуоропохідні, які відновлюють металічним магнієм, кальцієм або барієм, наприклад:



Для деяких актиноїдів добуто лише певну кількість атомів. Тому найбільш вивчені перші сім представників родини актиноїдів.

У вигляді простих речовин торій, протактиній, уран, нептуній, плутоній, америцій, кюрій — сріблясто-білі метали з високими густиною і температурою топлення (табл. 40). Всі вони досить м'які й пластичні. Деякі метали родини актиноїдів можуть утворювати кілька алотропних видозмін.

З металів родини актиноїдів найбільше практичне застосування мають уран і плутоній, які використовують у вигляді ізотопів $^{235}_{92}\text{U}$, $^{233}_{92}\text{U}$ і $^{239}_{94}\text{Pu}$

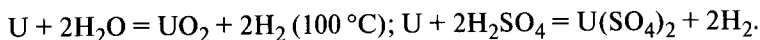
Таблиця 40. Деякі властивості актиноїдів

Порядковий номер	Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура топлення, °С	Радіус, нм		Ступінь окиснення
				атома	йона E ³⁺	
90	Торій	11,72	1750	0,180	0,1051	4+
91	Протактиній	15,37	1575	0,163	0,1034	4+, 5+
92	Уран	19,04	1133	0,156	0,1005	від 3+ до 6+
93	Нептуній	20,45	640	0,155	0,0986	від 3+ до 7+
94	Плутоній	19,80	637	0,160	0,0974	від 3+ до 6+
95	Америцій	11,67	ПОО	0,174	0,0962	від 3+ до 6+
96	Кюрій	13,51	1340	0,174	0,0946	3+, 4+
97	Берклій	14,80	—	—	0,0935	3+, 4+
98	Каліфорній	—	—	0,169	0,0962	3+, 4+
99	Ейнштейній	—	—	—	0,0953	3+, 4+
100	Фермій	—	—	—	0,0943	2+, 3+
101	Менделевій	—	—	—	0,0934	2+, 3+
102	Нобелій	—	—	—	0,0928	2+, 3+
103	Лоуренсій	—	—	—	0,0921	3+

як паливе в ядерних реакторах, вибухову речовину в атомних бомбах. В атомних реакторах використовують також торій. В авіаційній промисловості та у виробництві керованих снарядів застосовують магнієві багатокомпонентні стопи з домішкою торію.

Хімічні властивості. Атоми актиноїдів на останньому 7s-енергетичному рівні містять два електрони, а на передостанньому — вісім або дев'ять. Актиноїди різняться один від одного за кількістю електронів на 5f-орбіталах, заповнення яких розпочинається в атома протактинію і завершується в атома лоуренсію. Однозначно визначити електронні конфігурації атомів деяких актиноїдів досить складно, оскільки 7s-, 6d- і 5f-орбітали, за даними спектроскопічних, хімічних та інших методів дослідження, енергетично досить близькі. Цим зумовлено те, що актиноїди в сполуках виявляють змінний ступінь окиснення (див. табл. 40). Найстабільнішими валентними формами для окремих елементів є такі: Торій, Плутоній 4+; Протактиній, Нептуній 5+; Уран 6+; інші елементи 3+ (No 2+). В координаційних сполуках актиноїди мають координаційні числа від 4 до 12. Комплексоутворювальна здатність актиноїдів з кисневмісними лігандами знижується в ряду $E^{4+} > EO_2^{2+} > E^{3+} > EO_2^+$.

Усі актиноїди — хімічно активні метали. В електрохімічному ряду напруг вони розміщені до водню, окиснюються водою і взаємодіють з кислотами-неокисниками:



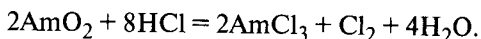
З лугами за звичайних умов актиноїди не взаємодіють, а після нагрівання актиноїди легко взаємодіють з воднем, киснем, галогенами, вуглецем та іншими неметалами.

За хімічними властивостями найближчими між собою є U, Np, Pu, Am; елементи Bk — Lr подібні до лантанодів.

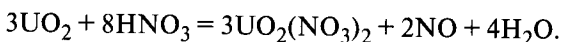
Сполуки актиноїдів(III). Ступінь окиснення 3+ виявляють майже всі актиноїди, але найхарактерніший він для елементів, розміщених після Плутонію. Оксиди E_2O_3 досить легко взаємодіють з водою, утворюючи відповідні гідроксиди $E(OH)_3$. Останні погано розчиняються у воді, але добре розчиняються в кислотах з утворенням відповідних солей з йонами E^{3+} . Солі $E(NO_3)_3$, ECl_3 , $E_2(SO_4)_3$ добре розчинні у воді, а EF_3 , EPO_4 — малорозчинні.

Сполуки U(III), Np(III), Pu(III), для яких ступінь окиснення 3+ не характерний, є досить сильними відновниками.

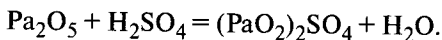
Сполуки актиноїдів(IV). Ступінь окиснення 4+ найтиповіший для торію і плутонію, а також для протактинію, урану, нептунію, америцію, кюрію. Оксиди EO_2 — тверді тугоплавкі речовини, не розчинні у воді та розбавлених розчинах кислот. Відповідні оксидам гідроксиди $E(OH)_4$ добувають із солей, вони виявляють слабкі оснóвні властивості. Серед солей актиноїдів(IV) у воді добре розчинні нітрати, гірше — сульфати й малорозчинні — фосфати та карбонати. Нітрати і сульфати з розчину виділяються у вигляді кристалогідратів: $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$, $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$, $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ тощо. З тетрагалогенідів $EHal_4$ тетрафлуориди відомі для Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm; вони досить тугоплавкі й малорозчинні у воді. Тетрахлориди добуто для Th, Pa, U, Np; тетраброміди і тетрайодиди — лише для Th, U, Np. Розчинні у воді солі $E(IV)$ гідролізують з утворенням оснóвних солей. Сполуки Am(IV) і Cm(IV) є сильними окисниками, наприклад:



Сполуки U(IV) і Np(IV) виявляють властивості відновників, наприклад:



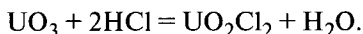
Сполуки актиноїдів(V). Ступінь окиснення 5+ найстійкіший у сполуках протактинію і нептунію, але виявляється також і в урану, плутонію та америцію. Відповідні їм оксиди E_2O_5 й гідроксиди $2EO_2(OH)$ виявляють слабкі оснóвні властивості, які з кислотами утворюють солі зі складними катіонами EO_2^+ :



У вільному стані добуто PaF_5 , UF_5 , $PaCl_5$, UCl_5 , $PaBr_5$, NpF_5 . Флуориди утворюють координаційні солі на зразок $Me'[EF_6]$. Всі ці сполуки дуже леткі, у водних розчинах гідролізують. Сполуки Pu(V) та Am(V) — окисники.

Сполуки актиноїдів(VI). Ступінь окиснення 6+ характерний для урану, а також виявляється у сполуках нептунію, плутонію, набагато рідше у

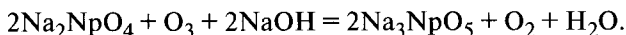
кюрію та америцію. Оксид UO_3 і гідроксид $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ виявляють амфотерні властивості. При їх взаємодії з кислотами утворюються солі, що містять групу атомів UO_2^{2+} (ураніл-йон):



Кислотна функція уран(VI) оксиду і гідроксиду виявляється після стоплення їх з лугами. При цьому утворюються сполуки на зразок $\text{Me}'_2\text{UO}_4$ (уранати) або $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (діуранати). В ряду $\text{U}—\text{Np}—\text{Pu}—\text{Am}$ стійкість похідних $E(\text{VI})$ знижується.

Уран, Нептуній і Плутоній утворюють бінарні сполуки з Оксигеном складу $E_3\text{O}_8$, в яких метал має різні ступені окиснення ($6+$ і $4+$). Вивчення властивостей цих сполук довело, що вони є солями: $\text{U}(\text{UO}_4)_2$ — уранат урану(IV), $\text{Np}(\text{NpO}_4)_2$ — нептунат нептунію(IV), $\text{Pu}(\text{PuO}_4)_2$ — плутонат плутонію(IV).

Сполуки актиноїдів(VII). Під час дії окисників (O_3 , KClO та ін.) на лужні розчини сполук нептунію(VI) і плутонію(VI) утворюються похідні зі ступенем окиснення $7+$ $E(\text{VII})$, наприклад:



Із сполук актиноїдів(VII) добуто $\text{NpO}_2(\text{OH})_3$, $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ тощо. Похідні нептунію(VII) і плутонію(VII) виявляють сильні окисні властивості.

Токсична дія актиноїдів. Із солей актиноїдів дуже отруйні всі сполуки плутонію. В організмі він накопичується в кістках. Випромінюючи α -частинки, він спричинює тяжкі радіаційні порушення в організмі, зокрема розлад кровотворних органів.

Загалом токсичними є всі актиноїди, зокрема ізотопи з малими періодами напіврозпаду. Тому роботу з більшістю із них проводять дистанційно із застосуванням захисних пристроїв.

Запитання для самоконтролю

1. Порівняйте хімічні властивості вільних бору та алюмінію, їх оксидів і гідроксидів (H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$). Поясніть різку зміну властивостей під час переходу від Бору до Алюмінію.
2. Розгляньте властивості боратних кислот та їх подібність до властивостей силікатних кислот.
3. Які властивості закономірно змінюються в ряду гідроксидів $\text{Al}(\text{OH})_3—\text{Ga}(\text{OH})_3—\text{In}(\text{OH})_3—\text{Tl}(\text{OH})_3$?
4. Як реагують Ga, In, Tl з кислотами? Який із цих металів реагує з розчинами сильних лугів?
5. Який ступінь окиснення характерний для лантаноїдів (La—Lu)? Чому ступінь окиснення в актиноїдів (Ac—Lr) вищий, ніж у лантаноїдів?
6. Чим зумовлюється подібність лантану (d -елемент) і лантаноїдів (f -елементи)?
7. Які з 14 елементів-актиноїдів трапляються у земній корі? Які з них отримано штучно?
8. Як змінюється активність металів у ряду $\text{Sc}—\text{Y}—\text{La}—\text{Ac}$.
9. Які актиноїди використовують як ядерне паливо?

До металів належать *s*-елементи (лужні та лужноземельні метали, Берилій, Магній), усі *d*- і *f*-елементи, *p*-елементи III групи (крім Бору), Станум і Плюмбум та деякі інші, прості речовини яких виявляють металічні властивості. Незважаючи на те що поділ хімічних елементів на метали і неметали є відносним, можна стверджувати, що більшість елементів (близько 75 %) періодичної системи — метали. Особливості металічного стану розглянуто в розд. 9.

§ 122. ПОШИРЕНІСТЬ МЕТАЛІВ У ПРИРОДІ. ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ

Поширеність металів і їхніх сполук у природі різна. Масові кларки деяких з них дорівнюють кільком процентам: Алюмінію — 8,8 %, Феруму — 5,1, Кальцію — 3,6, Натрію — 2,6 %. До найпоширеніших елементів земної кори належать Калій, Магній і Титан. Отже, поширеними є метали з порівняно малими атомними масами.

Групу рідкісних металів, в тому числі розсіяних, становлять близько 40 металів: Літій, Рубідій, Цезій, Берилій, Галій, Індій, метали підгрупи Скандію, лантанойди, Торій, Уран та ін.

У природі більшість металів знаходиться у вигляді малорозчинних у воді і стійких проти дії повітря сполук. Серед них поширеними є кисневі сполуки. У вигляді вільних або гідратованих оксидів трапляються: магнітний залізняк (магнетит) Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимоніт $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, піролюзит $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, корунд Al_2O_3 , каситерит SnO_2 , рутил TiO_2 , уранова смоляна руда U_3O_8 та ін. У вигляді подвійних оксидів, які можна розглядати як солі відповідних кислот, трапляються хромітний залізняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$), ільменіт $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (FeTiO_3), шпінель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$) тощо.

Погано розчинними у воді та стійкими проти дії навколишнього середовища, а тому досить поширеними є сульфід металів. Метали можуть бути у вигляді як індивідуальних, так і змішаних подвійних сульфідів або разом з арсенідами металів, наприклад, мідний блиск Cu_2S , цинкова обманка ZnS , гринокіт CdS , кіновар HgS , пірит FeS_2 , арсенопірит FeAsS , мідний колчедан $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$ тощо.

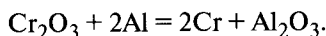
Поширеними є також солі деяких металів, зокрема кальцит CaCO_3 , стронціаніт SrCO_3 , вітерит BaCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит $x\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot y\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, монацит $\text{LnPO}_4 \cdot \text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ (Ln — лан-

танойд); гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, целестин SrSO_4 , важкий шпат BaSO_4 , плавиковий шпат, або флюорит, CaF_2 , криоліт $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кам'яна сіль NaCl .

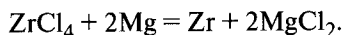
Малоактивні метали — золото, платина і платиноїди (рутеній, родій, паладій, осмій, іридій), а також срібло, мідь і ртуть трапляються у самородному стані.

Оскільки один і той самий метал може входити до складу різних хімічних сполук, мінералів або руд, то їх добувають різними методами.

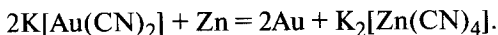
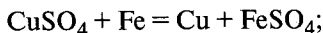
Прометалургія — метод добування металів відновленням їх сполук вуглицем (коксом, деревним вугіллям) або активнішим за добутий металом. Карботермічний метод (відновлення коксом) широко застосовують у виробництві чавуну, для добування олова, свинцю та ін. Процес відновлення сполук металів більш активними металами називають *металотермією*. Для цього використовують алюміній, магній, кальцій, натрій та ін. Якщо відновником є алюміній, то цей метод добування металів називають *алюмотермією*. Як відновник алюміній використовують для добування ванадію, хрому, мангану та інших металів:



Лужні й лужноземельні метали застосовують для добування титану, цирконію, ніобію, танталу, урану, рідкісноземельних та деяких інших металів:



Гідрометалургія — метод добування металів електролізом водних розчинів їх сполук або витіснення металів із розчинів їх солей більш активним металом. Електролізом водних розчинів солей добувають мідь, цинк, кадмій, манган та ін. Метод витіснення використовують для добування міді та золота:



Електропрометалургія — метод добування металів електролізом розтоплених солей або інших сполук. За цим методом добувають лужні й лужноземельні метали, берилій, алюміній та ін.

§ 123. ФІЗИЧНІ Й ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Усі метали, крім ртуті, за звичайних умов — це тверді кристалічні речовини, серед яких найтвердішим є хром (його твердість становить 9/10 твердості алмазу), а найм'якшим — цезій. Температури топлення і кипіння металів коливаються в широких межах. Так, найнижчу температуру топлення має ртуть ($-38,9^\circ\text{C}$), а найвищу — вольфрам (3420°C). Такі фізичні

характеристики металів, як твердість, температури топлення і кипіння істотно залежать від їх чистоти.

Щільність (густина) металів також змінюється в широких межах: найлегшим є літій ($0,53 \text{ г/см}^3$), а найважчим — осмій ($22,5 \text{ г/см}^3$). За густиною метали умовно поділяють на легкі та важкі. Перші мають густину близько 6 г/см^3 . Це — лужні й лужноземельні метали, берилій, магній, алюміній, титан тощо. Важкі метали мають густину більшу ніж 6 г/см^3 , серед них найважчими є осмій, іридій, платина, реній, вольфрам.

У компактному стані всі метали непрозорі, тому мають специфічний блиск. Вони відбивають світло (срібло, паладій, іридій) та радіохвилі, які створюються в радіолокаційних установках. Подрібнені метали втрачають свій блиск, за винятком магнію й алюмінію. Так, відновлені до металів із розчинів своїх сполук срібло, паладій, платина мають чорне забарвлення.

Для металів характерні порівняно високі електро- і теплопровідність. Більшість із них мають значну пластичність, тому легко вигинаються у дріт і штампуються. Ці властивості металів зумовлені особливостями металічного зв'язку. Як уже зазначалося, високі електро- і теплопровідність металів пояснюються наявністю у них незаповненої електронами зони провідності, а їх пластичність — ненасиченістю і ненапрявленістю металічного зв'язку. Якщо механічні навантаження на кристал з атомною структурою можуть спричинити розрив ковалентних зв'язків між атомами, то для металів такі навантаження призводять лише до зміщення одного шару металу відносно іншого, оскільки при цьому водночас відбувається перерозподіл електронного газу і каркас кристала залишається в електронному оточенні.

З особливостями металічного зв'язку пов'язані такі важливі для техніки характеристики металів, як низькі потенціали йонізації і мала *робота виходу електрона*, тобто найменша витрата енергії, потрібна для виходу електрона з металу у вакуум. Зазвичай робота виходу електрона менша за перший потенціал йонізації. Так, для натрію енергія йонізації ($I = E_0 - E_1$) дорівнює $8,23 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ (або $2,71 \text{ eV}$), а робота виходу електрона ($A = E_0 - E_2$) лише $3,65 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ (рис. 86); для цезію вона ще менша і становить $3,11 \times$

$\times 10^{-19} \text{ Дж}$. Тому з поверхні лужних металів електрони відриваються уже після освітлення їх видимим промінням (явище фотоелекту).

Багато металів можуть кристалізуватися у різних кристалічних формах. Поліморфні

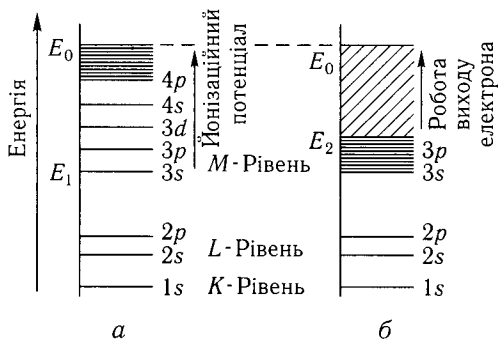


Рис. 86. Енергетичні рівні натрію: а — окремий атом; б — компактний кусок металу

форми металів позначають грецькими літерами α , β , γ або δ . Для низьких температур характерна α -видозміна, а для високих β - або γ -видозміна. Наприклад, титан і уран мають по дві алотропні видозміни, кальцій і олово — по три, манган і залізо — по чотири видозміни.

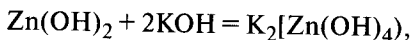
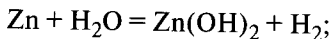
Для металів характерне утворення сполук, в яких вони мають позитивний ступінь окиснення. Здатність відщеплювати електрони та утворювати позитивно заряджені елементарні йони зумовлена електронною будовою атомів металів. Усі метали на останньому енергетичному рівні мають переважно один або два електрони. Порівняно малі енергії йонізації металів зумовлюють те, що в хімічних перетвореннях вільні метали є лише відновниками. Негативний ступінь окиснення металам не притаманний.

Відновні властивості металів, наприклад у межах головних підгруп, мають посилюватися згори вниз у міру збільшення радіуса атома. Тому цезій є сильнішим відновником, ніж натрій, а барій — активніший за магній. У межах періоду відновна активність металів знижується зі збільшенням заряду ядра атома металу та зменшенням його радіуса. Тому натрій ($r = 0,180$ нм) є сильнішим відновником, ніж магній ($r = 0,140$ нм).

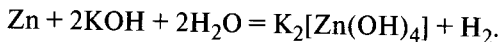
Як відновники метали окиснюються різними хімічними реагентами: водою, кислотами, елементарними окисниками, наприклад киснем, галогенами тощо.

Вода діє лише на активні метали — лужні, лужноземельні, магній, лантан та деякі інші. При цьому окисником є йони гідрогену води, які приєднують електрони металів, утворюючи просту речовину — водень.

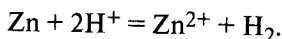
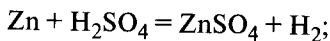
Йони гідрогену води є окисниками і відносно таких металів, як цинк і алюміній, якщо їх поверхня не вкрита оксидною плівкою. Проте при взаємодії їх з водою на поверхні металів утворюються малорозчинні гідроксиди, які утруднюють доступ йонів гідрогену води до металу. Якщо розчинити плівку амфотерного гідроксиду в розчині лугу, то метал знову починає взаємодіяти з водою:



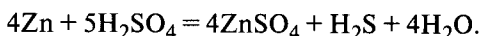
або сумарно



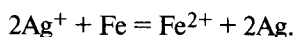
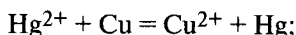
Взаємодія металів з безкисневими кислотами також є окисненням металу йонами гідрогену кислоти. При цьому швидкість окиснення металу, тобто швидкість реакції цієї взаємодії, залежить від сили кислоти. Тому, наприклад, цинк реагуватиме з соляною кислотою краще, ніж з оцтовою, яка є слабким електролітом. У кислот окисниками можуть бути як катіони гідрогену, так і аніони кислот або молекули кислот. Наприклад, під час взаємодії металів із розведеною сульфатною кислотою окисником є йон гідрогену кислоти:



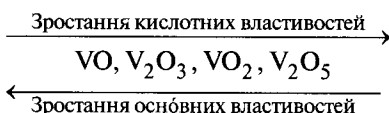
У концентрованій сульфатній кислоті окисником є Сульфур, що має ступінь окиснення 6+:



Окисниками багатьох металів можуть бути йони малоактивних металів, здатних знижувати свій ступінь окиснення і навіть відновлюватися до вільних металів. Зокрема, значну окисну здатність мають йони Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Au^{3+} тощо, наприклад:



Кислотна функція кисневих сполук металів, для яких характерна змінна валентність, зростає зі збільшенням ступеня окиснення металу в його оксидах. Так, для оксидів Ванадію VO , V_2O_3 , VO_2 і V_2O_5 маємо:



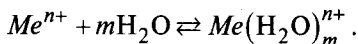
Оксиди VO і V_2O_3 — основні, VO_2 — амфотерний, а V_2O_5 — кислотний. Відповідно до цього змінюється і характер їхніх гідроксидів: $\text{V}(\text{OH})_2$ і $\text{V}(\text{OH})_3$ — основи, $\text{VO}(\text{OH})_2$ — амфотерний гідроксид, $\text{VO}(\text{OH})_3$ (або H_3VO_4) — кислота.

§ 124. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Електродні потенціали. Електрохімічний ряд стандартних електродних потенціалів (ряд напруг). Відомо, що метали складаються із позитивно заряджених іонів Me^{n+} , які містяться у вузлах кристалічної ґратки, і відносно вільних електронів (електронного газу). Між ними існує рівновага



Для того щоб відірвати йон металу від його кристала, навіть у вакуумі, потрібно затратити велику кількість енергії. Тому цей процес малоімовірний. Ймовірність відривання йона металу значно збільшується, якщо метал занурити в розчинник або розчин солі цього металу. Під дією полярних молекул води або інших розчинників йони металу відриваються і переходять у розчин у вигляді гідратованих або сольватованих іонів. Для водного розчину цей перехід можна виразити рівнянням



Врахувавши рівновагу (51), матимемо:

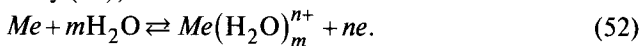


Рис. 87. Виникнення подвійного електричного шару:

a — активний метал; *b* — малоактивний метал

Кількість йонів металу, які відриваються від його поверхні, залежить від здатності металу до окиснення, температури й концентрації розчину. Щоб активніший метал, то легше переходять його йони в розчин, а дуже активні метали, наприклад лужні, лужноземельні, навіть розкладаються водою, причому рівновага (52) повністю зміщується праворуч.

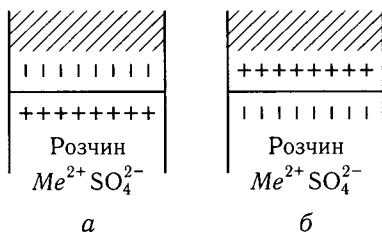
Унаслідок переходу йонів металу в розчин його поверхня заряджається негативно. Тому гідратовані йони утримуються біля поверхні негативно зарядженої пластинки металу, утворюючи *подвійний електричний шар* (рис. 86, *a*). Шар йонів (катионів), який прилягає до негативно зарядженої пластинки металу, називають *адсорбційним*. Далі від пластинки, де концентрація йонів поступово зменшується, але зберігається певна орієнтація їх відносно неї, утворюється дифузійний шар. Отже, на межі поділу двох фаз метал — розчин виникає певна різниця потенціалів, яку називають *електродним потенціалом*.

Після занурення малоактивного металу в розчин його солі поверхня металу заряджається позитивно (див. рис. 87, *b*). Це спостерігається в разі, якщо концентрація йонів металу в розчині його солі більша за рівноважну концентрацію йонів металу. Останню визначають за концентрацією йонів, яка утворюється внаслідок занурення металу не у розчин його солі, а у воду. Оскільки для малоактивного металу (срібла, золота тощо) рівноважна концентрація йонів дуже мала, то зазвичай у розчині його солі поверхня пластинки металу заряджається позитивно.

Абсолютні значення електродних потенціалів, що виникають на межі метал — розчин солі металу, експериментально визначити неможливо. Тому для порівняння хімічної активності металів їх електродні потенціали визначають відносно електродів, електродні потенціали яких умовно вважають нульовими. Такі електроди називають *електродами порівняння*.

Найчастіше як електрод порівняння використовують *стандартний водневий електрод*. Його конструкція досить проста. Платинову пластинку (або дріт), вкрити губчастою платиною (платиновою черню) для збільшення поверхні електрода і кращої адсорбції водню на його поверхні, занурюють у 1 *M* розчин сульфатної кислоти, крізь який під тиском 101 кПа пропускають водень (рис. 88). Активність йонів гідрогену в такому розчині дорівнює одиниці.

Оскільки губчаста платина каталізує реакцію розкладання водню на атоми $H_2 = 2H$, то на межі поділу платина — розчин кислоти встановлюється рівновага



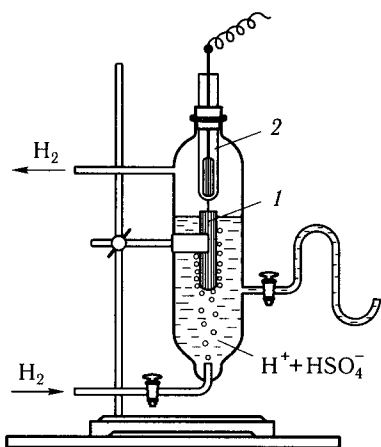


Рис. 88. Стандартний водневий електрод:
1 — платиновий електрод; 2 — скляна трубка

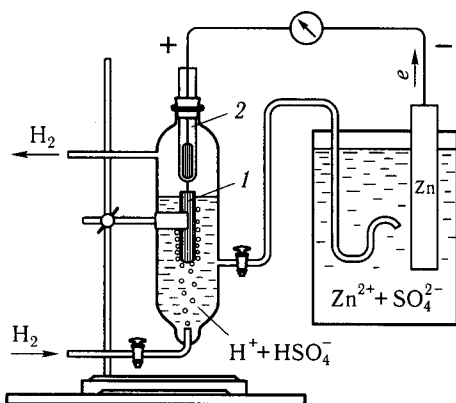


Рис. 89. Схема для визначення електродного потенціалу

Цій рівновазі відповідає потенціал водневого електрода $\text{H}_2/2\text{H}^+$, величину якого за температури 25°C умовно приймають за нуль. Рискою позначають поверхню поділу (контакт) твердої (платина) і рідкої (розчин H_2SO_4) фаз. Потенціал стандартного водневого електрода позначають $E^0_{\text{H}_2/2\text{H}^+}$.

Для того щоб кількісно схарактеризувати хімічну активність металів, потрібно знати їхні електродні потенціали, виміряні за однакових (стандартних) умов. Для цього складають гальванічний елемент з напівелементів: стандартного водневого електрода і будь-якого металевго електрода, тобто металеві пластинки, зануреної в 1 M розчин його солі (тобто активність йонів металу в розчині має дорівнювати одиниці) (рис. 89).

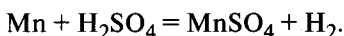
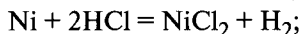
Потенціал такого металічного електрода за $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$ і температури 25°C , виміряний відносно стандартного водневого електрода, називають *стандартним електродним потенціалом металу* і позначають E^0 . Електро-рушійна сила (ЕРС) цього гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, з яких він складається. Оскільки $E^0_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0$, то величина стандартного електродного потенціалу дорівнює ЕРС гальванічного елемента. Отже, значення стандартних електродних потенціалів є не абсолютними, а відносними величинами.

Якщо у парі з водневим металевий електрод заряджається негативно, тобто є негативним полюсом гальванічного елемента, то він має знак «мінус» і, навпаки, стандартний електродний потенціал має знак «плюс»,

якщо він заряджається позитивно. Значення стандартних електродних потенціалів металів наведено у табл. 41.

У порядку зменшення їх хімічної активності цей ряд називають *рядом стандартних електродних потенціалів*, або *електрохімічним рядом напруг металів*.

Метали, що мають негативне значення електродного потенціалу (стоять у ряду напруг вище, ніж гідроген), витісняють водень із розчинів кислот, наприклад:



У верхній частині табл. 41 розмішені лужні й лужноземельні метали, які є сильними відновниками і дуже активні. Отже, що менша алгебраїчна величина E^0 металу, то вищі його хімічна активність та відновна здатність у водних розчинах.

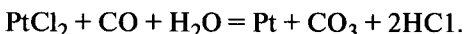
Метали, що мають менше алгебраїчне значення E^0 , витісняють із солі метал, який має більше алгебраїчне значення E^0 . Тому дуже легко відбуваються реакції витіснення цинком свинцю, міді та інших малоактивних металів із розчинів їх солей.

Навпаки, хімічна активність йонів металів зростає в ряду напруг зверху вниз. Отже, йони лужних і лужноземельних металів відновлюються

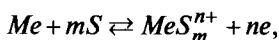
Таблиця 41. Стандартні електродні потенціали металів у водних розчинах (за температури 25 °С)

Метал	Електродна реакція	Стандартний електродний потенціал, В	Метал	Електродна реакція	Стандартний електродний потенціал, В
Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925	Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,924	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Cs	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,888	H ₂	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866	Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,215
Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363	Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,520
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,847	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,789
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,663	Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630	Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,850
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,179	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,188
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763	Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744	Au	$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,692
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440			

гірше, ніж йони металів, що мають позитивний електродний потенціал. У такому самому напрямі зростають окисні властивості йонів металів. Так, йони Pt^{2+} , Au^+ і Au^{3+} є сильними окисниками і легко відновлюються до простих речовин — вільних металів:



Рівновага (52), що пояснює виникнення стрибка потенціалу на межі поділу метал — водний розчин електроліту, справедлива і для інших розчинників. Тому можна записати



де S — молекула будь-якого розчинника.

Якщо енергія сольватації йонів металу в різних розчинниках неоднакова, то величина стандартного електродного потенціалу має значною мірою залежати від природи розчинника, зокрема його сольвативної дії. Було показано, що в деяких випадках хімічна природа розчинника впливає на величину E^0 металу не менше, ніж природа самого електрода. Навіть для більшості металів значення E^0 в метанолі та етанолі (які за хімічною природою близькі до води) і у воді не збігаються. Бувають випадки, коли метали в ряду напруг міняються місцями. Так, в ацетонітрилі CH_3CN в ряду напруг мідь стоїть до водню і активніша за свинець. Їх стандартні електродні потенціали такі: $E_{Cu/Cu^{2+}} = -0,28$ В; $E_{Pb/Pb^{2+}} = -0,12$ В. Отже, в ацетонітрилі можлива реакція $Cu + Pb(ClO_4)_2 = Cu(ClO_4)_2 + Pb$, яка у водному розчині не відбувається. Крім того, в цьому розчиннику мідь витіснятиме водень з кислот-неокисників. Ці факти пояснюються тим, що йони купруму сольватуються молекулами ацетонітрилу сильніше, ніж йони плюмбуму.

Якщо активність йонів металу в розчині не дорівнює одиниці, то стандартний електродний потенціал металу E^0 обчислюють за величиною його електродного потенціалу. Обчислення проводять за рівнянням Нернста (за температури 25 °C):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}, \quad (53)$$

де E — електродний потенціал металу за будь-якої концентрації (активності) йонів металу; E^0 — стандартний електродний потенціал металу (якщо $a_{Me^{n+}} = 1$); n — заряд йона металу; $a_{Me^{n+}}$ — активність йонів металу в розчині, моль/л.

Якщо концентрація розчину солі металу мала, то $a_{Me^{n+}} = [Me^{n+}]$, і рівняння (53) матиме вигляд:

$$E = E^0_{H_2/2H^+} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]. \quad (54)$$

Оскільки активності йонів металу $a_{Me^{n+}}$ не завжди можна обчислити (зокрема, у неводних розчинах), то зазвичай значення E^0 або E обчислюють за рівнянням (54).

Обчислення потенціалу водневого електрода за рівнянням Нернста для води ($[H^+] = 10^{-7}$ моль/л) дає змогу визначити ряд металів, які можуть витіснити водень із води. Оскільки потенціал

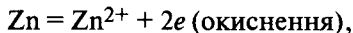
$$E_{H_2/2H^+} = E_{H_2/2H^+}^0 + 0,059 \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В,}$$

то метали, значення E^0 яких більш негативні, ніж $-0,41 \text{ В}$, мають взаємодіяти з водою. Проте наявність на поверхні металу оксидної плівки заважає цій взаємодії. Тому з водою реагують метали, що стоять у ряду напруг до магнію, який взаємодіє лише з киплячою водою.

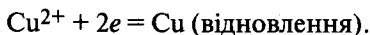
Гальванічні елементи. Система або пристрій для безпосереднього перетворення енергії хімічної реакції на електричну називають *гальванічним елементом*. У розчині, який містить окисник і відновник, електрони від відновника безпосередньо переходять до окисника, що супроводжується виділенням теплоти. В гальванічному елементі такий перехід електронів здійснюється не безпосередньо, а по металевому провіднику електричного струму. Перший гальванічний елемент створив італійський фізик А. Вольт у 1799 р. Він складався із цинкового і мідного електродів, занурених у розчин сульфатної кислоти. Проте такий елемент може працювати недовго, оскільки внаслідок розчинення цинку в кислоті концентрація його йонів у розчині збільшується, що, згідно з рівнянням Нернста, призводить до збільшення потенціалу цинкового електрода. Зміну потенціалу електрода під час роботи гальванічного елемента називають *гальванічною поляризацією*. Для зменшення або усунення гальванічної поляризації використовують речовини — деполаризатори, наприклад MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$, O_2 та інші окисники.

Гальванічний елемент Якобі — Данієля також складається із цинкового і мідного електродів, занурених відповідно в розчини сульфатів цинку і купрум, розділених поруватою перегородкою (рис. 90).

Під час роботи цинк окиснюється



а йони Купрум відновлюються



Сумарний окисно-відновний процес, який відбувається в цинково-

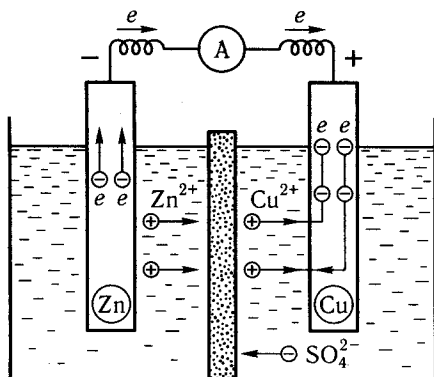
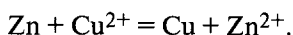


Рис. 90. Гальванічний елемент Якобі—Данієля

мідному елементі, виражають рівнянням

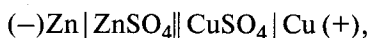


Ця реакція є зворотною, оскільки рівновага зміщується ліворуч, якщо пропускати електричний струм від зовнішнього джерела в протилежному напрямі.

Електрод, на якому відбувається окиснення, називають *анодом* (Zn), а електрод, на якому відбувається відновлення, — *катодом* (Cu). Анод (Zn) позначають знаком «мінус» (на його поверхні концентрація електронів більша, ніж на катоді), а катод (Cu) — знаком «плюс».

Електронейтральність розчину біля обох електродів досягається завдяки тому, що аніони SO_4^{2-} крізь пористу перегородку рухаються в напрямі, протилежному рухові йонів Цинку і Купруму. За однаковий час скільки йонів Cu^{2+} відновилося на катоді (Cu-електрод), стільки йонів SO_4^{2-} перейшло крізь порувану перегородку в напрямі Zn-електрода.

Гальванічні елементи позначають за допомогою схем, наприклад елемент Якобі — Данієля:



де двома вертикальними рисками позначено межу між розчинами обох солей; іноді на таких схемах зазначають концентрацію солей.

ЕРС гальванічного елемента визначають як різницю електродних потенціалів. При цьому від величини потенціалу катода віднімають величину потенціалу анода. *Що далі один від одного стоять метали в ряду напруг, то більше значення ЕРС гальванічного елемента.* Величина ЕРС залежить також від концентрації електроліту.

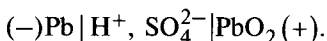
Акумулятори і паливні елементи. *Акумулятори* — це прилади для накопичування хімічної енергії, яка в разі потреби може перетворюватися на електричну. Їх широко застосовують у різних галузях техніки і зв'язку.

Будь-який окисно-відновний процес у розчині можна використати для добування електричної енергії. Проте не всі окисно-відновні реакції можна реалізувати для створення гальванічного елемента, зокрема акумулятора. Основною вимогою до окисно-відновної реакції, на якій ґрунтується дія акумулятора, є її зворотність, оскільки акумулятор — прилад багаторазового і тривалого користування. Крім того, потрібно, щоб окисно-відновна реакція відбувалася досить швидко і забезпечувала утворення струму значної сили. Жорсткі технічні вимоги до акумуляторів (габаритні розміри, маса, ємність на одиницю маси, вартість тощо) обмежують кількість окисно-відновних реакцій, які можна реалізувати для їх створення.

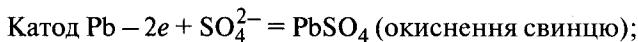
Нині найбільше поширення і практичне застосування мають свинцевий і лужні акумулятори.

Свинцевий, або кислотний, акумулятор складається з двох електродів, занурених у розчин (22—28 %-й) сульфатної кислоти. Один електрод (спре-

сований PbO_2) є позитивним полюсом, а другий (гратчаста пластина металічного свинцю) — негативним полюсом акумулятора. Схему свинцевого акумулятора можна записати так:

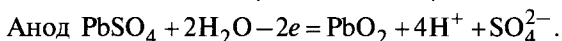
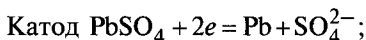


Під час роботи акумулятора, тобто коли його під'єднано до зовнішнього електричного кола, на електродах відбуваються такі електрохімічні процеси (розрядження акумулятора):

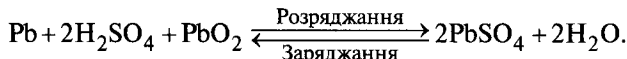


Ступінь розрядження акумулятора визначають за зменшенням густини кислоти, оскільки її концентрація внаслідок утворення PbSO_4 при цьому зменшується.

Під час зарядження акумулятора на електродах відбуваються протилежні процеси:



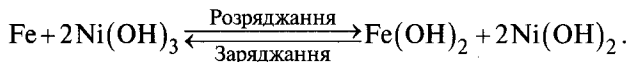
Процеси розрядження і зарядження в свинцевому акумуляторі можна записати одним рівнянням:



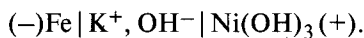
Після зарядження свинцевий акумулятор має ЕРС, що дорівнює 2,007 В. Якщо у процесі роботи ЕРС зменшується до 1,85 В, то його потрібно зарядити, під'єднавши до зовнішнього джерела постійного струму.

До лужних акумуляторів належать залізо-нікелевий, кадмієво-нікелевий і срібно-цинковий акумулятори. Електролітом для них є 20—30 %-й розчин луку (KOH і LiOH).

Принцип дії залізо-нікелевого акумулятора можна записати таким рівнянням:

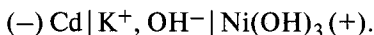


Негативним електродом є спресований порошок заліза з добавками (меркурій пероксиду тощо), а позитивним електродом — $\text{Ni}(\text{OH})_3$ (точніше, гідратований оксид нікелю $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, або $\text{NiO}(\text{OH})$), тобто

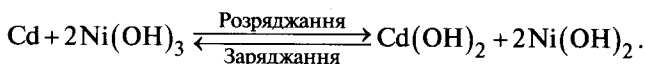


Залізо-нікелевий акумулятор має ЕРС 1,36 В.

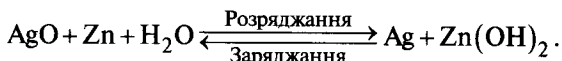
У кадмієво-нікелевому акумуляторі замість заліза катодом є губчастий кадмій. Схема цього акумулятора така:



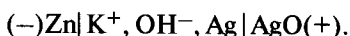
Заряджається і розряджається він за рівнянням



У срібно-цинковому акумуляторі катодом є цинк, а анодом — оксиди аргентуму. Хімічні реакції, що відбуваються під час розряджання і заряджання акумулятора, описують таким рівнянням:



Електрична схема акумулятора має вигляд

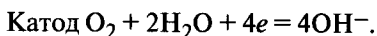


ЕРС срібно-цинкового акумулятора дорівнює 1,85 В. Він має високу ємність на одиницю маси, тому його широко застосовують як автономне джерело енергії.

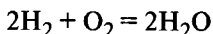
Потреба створення легких із високим коефіцієнтом корисної дії (ККД) хімічних джерел енергії (для встановлення їх на супутниках, космічних кораблях, сигнальних пристроях тощо) поставила завдання безпосереднього перетворення енергії горіння палива на електричну. Проблема полягає в тому, щоб поділити окисно-відновну реакцію згоряння палива на два електродні процеси, які разом утворюватимуть гальванічний елемент.

Останнім часом здійснюють інтенсивні пошуки можливості конструювання так званих паливних елементів, в яких енергію згоряння карбон(II) оксиду, водню та інших сполук можна було б безпосередньо перетворювати на електричну енергію.

Хоча це завдання і складне, але воно дуже важливе, оскільки ККД паливних елементів наближається до 100 %. Так, перспективним є лужний воднево-кисневий паливний елемент, в якому здійснюється електрохімічне окиснення водню. Ефективність роботи цього елемента підвищується завдяки нанесенню на поверхню електродів різних каталізаторів, які прискорюють реакцію окиснення водню. На електродах відбуваються такі електрохімічні процеси:



При цьому енергія окисно-відновної реакції



безпосередньо перетворюється на електричну.

Електроліз. Закони електролізу. *Електроліз* — це окисно-відновний процес, що відбувається під час проходження крізь розчин електроліту або розтопленний електроліт постійного електричного струму. Він супроводжується пере-

творенням електричної енергії на хімічну. У процесі електролізу здійснюються реакції, які є оберненими відносно реакцій, що відбуваються під час роботи гальванічних елементів.

Якщо занурені в розчин електроліту електроди під'єднати до джерела постійного електричного струму, то рух йонів стає напрямленим. При цьому катіони рухаються до катода, а аніони — до анода. На катоді відновлюються катіони, а на аноді — окиснюються аніони.

Маса речовини, що відновлюється на катоді або окиснюється на аноді, залежить від кількості електричного струму, який пройшов крізь розчин чи розтоп електроліту. Між цими величинами є зв'язок, відомий під назвою **законів Фарадея**, або **законів електролізу**:

- *маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційна кількості електричного струму, який проходить крізь розчин, і не залежить від інших факторів.*

Масу речовини, що виділяється після проходження 1 Кл електричного струму, називають *електрохімічним еквівалентом*;

- *під час електролізу однакові кількості електричного струму виділяють на електродах еквівалентні маси різних речовин.*

Для того щоб виділити на електроді 1 екв. будь-якої речовини, слід затратити 96 487 Кл електричного струму. Цю кількість електричного струму називають *числом Фарадея* і позначають літерою F .

Математичним виразом законів Фарадея є рівняння

$$m = \frac{Ei\tau}{F}, \quad (55)$$

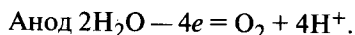
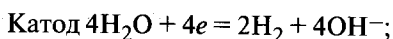
де m — маса відновленої або окисненої речовини, г; E — еквівалентна маса речовини або маса 1 моль еквівалента; i — сила електричного струму, А; τ — тривалість електролізу, с; F — число Фарадея.

Рівняння (55) дає змогу обчислювати масу речовини, що виділяється на електроді, її еквівалент, число Авогадро тощо.

Механізми процесів відновлення та окиснення залежать від хімічного характеру електроліту, його стану (розчин чи розтоп), природи електродів та інших факторів. Зокрема, електродами можуть бути як метали, так і неметали, які проводять електричний струм, наприклад графіт. Природа металевих анодів значно впливає на механізм електролізу. Так, деякі з них виділяють свої йони в розчин, тому їх називають *розчинними*, або *активними*, анодами (Ni, Cu тощо), інші можуть лише передавати електрони (наприклад, платина) і їх називають *нерозчинними*, або *інертними*. Розглянемо деякі типові випадки електролізу водних розчинів електролітів.

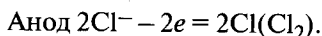
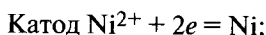
Електроліз розчинів солей активних металів, які містять складні аніони кисневих кислот (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- тощо), супроводжується відновленням на катоді йонів гідрогену, а на аноді — окисненням гідроксид-йонів води. Якщо в розчин сульфату лужного металу занурити платинові електроди і під'єднати їх до джерела постійного електричного струму,

то на електродах відбуватимуться такі реакції:

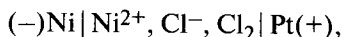


Як відомо, електродний потенціал водню $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}$ у воді становить 0,41 В. Отже, метали, які мають значно менший електродний потенціал, ніж водень, добути електролізом їх водних розчинів не можна. Замість них на катоді відновлюються йони Гідрогену, а оскільки гідроксид-йони окиснюються легше, ніж аніони кисневмісних кислот, то на аноді виділяється кисень.

Розглянемо електроліз солі, метал якої в ряду напруг стоїть праворуч (або нижче) від заліза. Для електролізу водного розчину солі NiCl_2 з використанням нерозчинних платинових електродів електрохімічні процеси на електродах запишемо так:



Завдяки тому що катод вкривається шаром нікелю, а на платиновому аноді адсорбуються молекули хлору, утворюється гальванічний елемент



ЕРС якого наближено оцінюють за величинами стандартних електродних потенціалів нікелю і хлору (стандартний потенціал реакції $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ становить 1,359 В):

$$\text{ЕРС} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{Ni}/2\text{Ni}^{2+}}^0 = 1,359 - (0,250) = 1,609 \text{ В}.$$

Напрямок струму в цьому гальванічному елементі є протилежним до напрямку струму, що подається на електроди під час електролізу. Для того щоб відбувся електроліз солі NiCl_2 , на електроди слід подати напругу більшу, ніж 1,609 В.

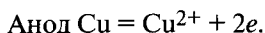
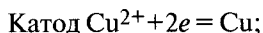
Мінімальну різницю потенціалів, яку потрібно створити, щоб відбувся електроліз, називають напругою розкладання E_p , а різницю між напругою розкладання та ЕРС утвореного гальванічного елемента — перенапругою η , тобто

$$\eta = E_p - E.$$

Величина перенапруги η залежить від різних факторів: матеріалу електродів, концентрації електроліту тощо.

Цікавим є випадок електролізу солі металу, якщо анодом є пластина, виготовлена з того самого металу. Так, під час електролізу розчину сульфату купрум(II) з мідними електродами на катоді та аноді відбуваються

такі окисно-відновні процеси:



Атоми купруму анода легше віддають свої електрони, ніж аніони SO_4^{2-} . Тому окиснюються не йони SO_4^{2-} , а атоми купруму. Завдяки цьому анод розчиняється, а концентрація йонів купруму в розчині під час електролізу залишається сталою.

Анодне розчинення металів має широке практичне застосування, зокрема для добування металів високого ступеня чистоти (рафінування металів) і нанесення захисного покриття на інші метали. Процес електрохімічного нанесення шару одного металу (зазвичай менш активного) на поверхню іншого називають *гальваностегією*. Гальваностегією використовують для нікелювання, хромування, лудіння, сріблення металевих виробів, деталей і різних предметів, щоб захистити їх від корозії та для надання їм гарного зовнішнього вигляду.

Якщо катодом є неметал, наприклад гіпс або віск, укритий графітом для електропровідності, то електролітичне покриття таких неметалевих катодів металом розчинного анода називають *гальванопластикою*. Гальванопластику використовують для виготовлення друкарських кліше, барельєфів тощо.

Корозія металів. *Процеси руйнування металів унаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії їх із навколишнім середовищем називають корозією*. Корозія полягає в окисненні металів з утворенням оксидів, гідроксидів або солей. Отже, корозія металів — це гетерогенний окисно-відновний процес, який відбувається на поверхні поділу метал — газ або метал — розчинник (або розчин). Корозія — складний процес, в якому хімічна взаємодія поєднується з електрохімічними явищами.

Корозія завдає дуже великої шкоди господарству, наприклад щороку втрачається близько 10 % всього виплавленого металу, що становить десятки мільйонів тонн. Ще більших збитків зазнає господарство від корозії готових виробів, які значно дорожчі, ніж самі метали. Так, щорічні збитки від корозії оцінюють у 15—20 млрд грн. Тому боротьба з корозією — одне з найважливіших завдань, зокрема в індустріально розвинених країнах. Щоб активно боротися з проявами корозії, потрібно знати механізм окисно-відновних перетворень, які відбуваються під час корозії металів і стопів. За механізмом окиснення металів і стопів розрізняють хімічну та електрохімічну корозії.

Хімічна корозія. *Хімічна, або газова, корозія відбувається внаслідок дії на метал сухих газів (наприклад, кисню, азоту, галогенів та ін.) або суміші газів (кисню і сульфур(IV) оксиду, кисню і сірководню тощо).* Хімічна корозія супроводжується переходом електронів від металу до окисника, але при цьому в системі не виникає електричного струму. Найчастіше хімічна корозія відбувається за високих температур, як, наприклад, ко-

розія ракетних двигунів та двигунів внутрішнього згорання, деталей турбін тощо.

Швидкість хімічної корозії залежить від температури, природи навколишнього середовища і металу. З підвищенням температури інтенсивність корозії зазвичай зростає. Це зумовлено збільшенням швидкості дифузії, зокрема кисню і металу крізь оксидну плівку на поверхні металу, та утворенням тріщин, крізь які кисень проникає в метал і окиснює його.

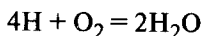
Оксидні плівки в багатьох випадках захищають метал від подальшої корозії. Так, поверхня алюмінію й цинку вкрита тонкою, але міцною плівкою їхніх оксидів, що перешкоджає корозії цих металів. Стійкі проти корозії захисні плівки можна добути штучно, наприклад дією на метал концентрованої нітратної кислоти. Стійкими бувають також плівки сполук металів із нітрогеном.

Інтенсивність корозії металів зростає, якщо повітря містить значні кількості сірководню, сульфур(IV) оксиду, галогеноводню та ін. Тоді на поверхні металу утворюються різні солі, які за наявності води значно прискорюють корозію металу.

Електрохімічна корозія. Внаслідок електрохімічної корозії металів виникає електричний струм. Це пояснюється тим, що кожний метал містить домішки інших металів або неметалів, і майже завжди поверхня металу вкрита розчином електроліту. Завдяки цьому утворюється гальванічний елемент, анодом якого є більш активний метал, який окиснюється, тобто кородує.

Розчини електроліту утворюються навіть під час розчинення газуватих речовин навколишнього середовища (CO_2 , SO_2 , H_2S тощо) в конденсованій на поверхні металу воді. Отже, електрохімічна корозія зумовлена утворенням на поверхні металу величезної кількості *гальванічних мікроелементів (гальванічних пар)*, в яких роль електродів виконують метал і його домішки, а електроліту — розчини кислот, солей, що утворюються на поверхні металу. Що далі один від одного розміщені метал і домішки в ряду напруг, то більша ЕРС гальванічного елемента і тим інтенсивніше кородує метал.

Чисті метали, навіть активні (алюміній, цинк), досить пасивні до дії кислот. За взаємодії металу з кислотою його поверхня вкривається шаром бульбашок водню, який утруднює доступ йонам Гідрогену кислоти до металу. Якщо метал містить домішку менш активного металу, то утворюється гальванічна пара. При цьому водень виділятиметься на металі з більш позитивним значенням стандартного електродного потенціалу, а активніший метал енергійно реагуватиме з кислотою. Особливо інтенсивно реакція відбувається за наявності кисню повітря, який відіграє роль деполіаризатора, окиснюючи водень:



або

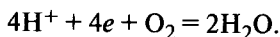
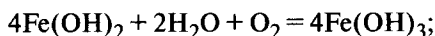
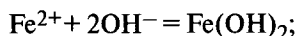
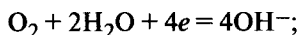
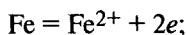


Рис. 91. Схема процесу корозії заліза з домішкою міді в розчині хлоридної кислоти

Схему розчинення заліза з домішкою міді в розчині хлорводневої кислоти зображено на рис. 91.

Корозія чавуну і сталі, які містять різні домішки, пояснюється утворенням та роботою гальванічних елементів у вологому повітрі (атмосферна корозія). Залізо, віддаючи свої електрони менш активному металу або вуглецю, окиснюється; кисень повітря, приєднуючи електрони, відновлюється і разом з водою утворює гідроксид-йони. Схему корозії заліза можна записати такими рівняннями:

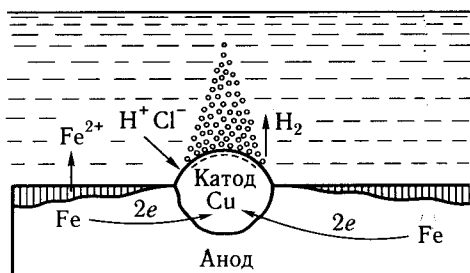


Надчисті метали, які майже не містять домішок, також можуть кородувати, що зумовлено наявністю на поверхні металів різних за електрохімічною активністю ділянок, дефектів у кристалах металу, різних за розміром кристалів тощо. Тому якісне механічне оброблення запобігає передчасній корозії металів.

За наявності деяких речовин, що руйнують захисну оксидну плівку, корозія відбувається досить енергійно. Речовини, що прискорюють корозію металів і сплавів, називають **активаторами**, або **стимуляторами корозії**. До енергійних стимуляторів корозії належать, наприклад, хлорид-йони, розчинений у воді кисень та ін. Так, йони Cl^- , яких багато в морській воді, спричиняють активну корозію підводних частин кораблів.

Корозія в ґрунті газо-, водо- і нафтопроводів, металевих палів і деталей будівельних споруд зумовлена наявністю в ньому кислот та інших агресивних речовин, а також кисню і води. Інтенсивність такої корозії залежить від вологості ґрунту, вмісту в ньому кисню та інших факторів. Так, металеві вироби кородують дуже швидко, якщо вміст води в ґрунті досягає 20—25 %. Якщо вологість ґрунту незначна або значно більша ніж 30 %, то корозія сповільнюється. В останньому випадку це пояснюється зменшенням у ґрунті вмісту кисню, оскільки пори ґрунту заповнюються водою.

Корозія підземних металевих конструкцій під дією блукаючих струмів (**електрокорозія**) пов'язана з тим, що ділянки конструкцій, де входить



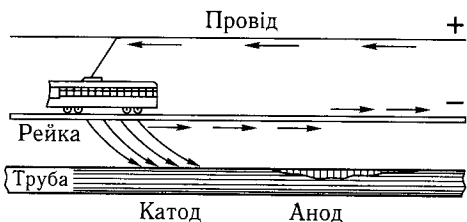


Рис. 92. Корозія підземних металевих конструкцій під дією блукаючих струмів

струм, є катодом, а місце виходу — анодом (рис. 92). Різні види корозії зображено на рис. 93.

Захист металів від корозії. Для того щоб запобігти корозії або усунути корозію металів і стовпів,

найчастіше застосовують такі методи захисту: ізоляція металів від навколишнього середовища, зміна корозійного середовища та електрохімічні методи захисту металів.

Ізоляція металів від навколишнього середовища. Цей метод полягає в тому, що на поверхню металів наносять різні покриття, для чого використовують фарби, лаки тощо.

Метал можна ізолювати від навколишнього середовища нанесенням на його поверхню плівки іншого металу. При цьому можуть бути два варіанти покриття — *катодне* та *анодне*. У першому випадку на поверхню активного металу наносять шар малоактивного металу. Прикладом катодного покриття є луджене залізо. За анодного покриття ізолюється менш активний метал, тобто на його поверхню наносять активніший метал (наприклад, оцинковане залізо), який утворює стійку проти корозії захисну плівку. Дуже важливо, щоб поверхня покриття була суцільною, інакше на місцях тріщин і зломів починається інтенсивна корозія більш активного металу (анода).

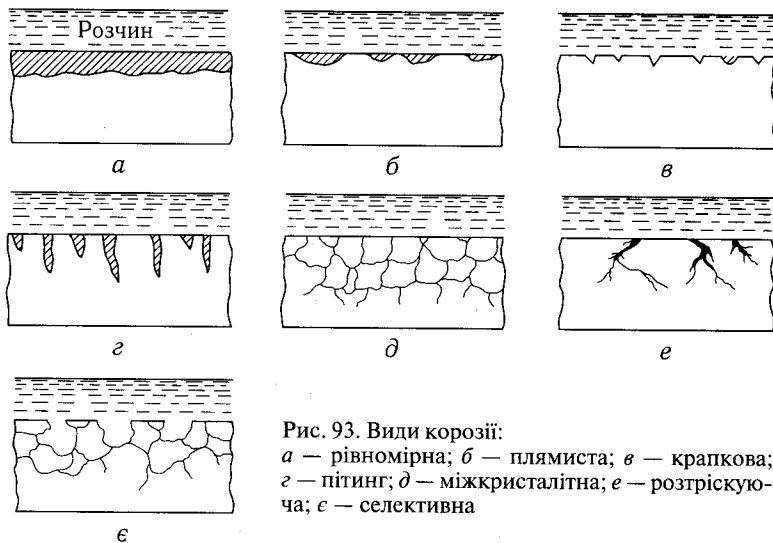


Рис. 93. Види корозії:

a — рівномірна; *б* — плямиста; *в* — крапкова; *г* — пітинг; *д* — міжкристалітна; *е* — розтріскуюча; *є* — селективна

Стійкі проти корозії захисні плівки добувають обробленням поверхні металів різними хімічними реагентами. Цей метод захисту називають *пасивацією металів*. *Пасиваторами*, тобто речовинами, що утворюють захисні плівки, переважно є різні окисники: концентрована нітратна кислота та її солі, хромати тощо. При цьому на поверхні металів утворюються механічно стійкі оксидні плівки, наприклад Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Іноді на поверхню металу наносять не розчинну у воді захисну плівку солі. Так, щоб запобігти корозії, застосовують фосфатування сталі, яке полягає в утворенні на її поверхні плівки фосфатів феруму і мангану. Для фосфатування використовують суміш солей $Mn(H_2PO_4)_2$ і $Fe(H_2PO_4)_2$.

Зміна корозійного середовища. Зменшення швидкості корозії досягають усуненням або зниженням концентрації агресивних реагентів у навколишньому середовищі, а також введенням речовин, які значно уповільнюють процес корозії.

Речовини, незначні добавки яких до корозійного середовища різко зменшують корозію металів або стовів, називають уповільнювачами, або інгібіторами, корозії (від лат. *inhibire* — гальмувати). Інгібітори уповільнюють корозію, не змінюючи при цьому агресивних властивостей середовища. Дія інгібіторів полягає в тому, що на поверхні металу вони утворюють захисну плівку, яка ізолює метал від середовища або змінює електродний потенціал металу так, що активність його зменшується.

Як інгібітори використовують різні неорганічні та органічні речовини або їх суміші. До неорганічних інгібіторів належать хромати, нітрати, фосфати та ін. Так, у нейтральному розчині, що містить 0,5 % хромату циклогексиламонію $[C_6H_{11}NH_3]_2CrO_4$, впродовж 420 діб не кородують сталь, мідь, латунь, бронзу і майже не кородує алюміній.

Додавання деяких інгібіторів (інгібіторів кислотної корозії) до розчинів кислот різко уповільнює кислотну корозію металу. Дія інгібіторів кислотної корозії добре ілюструється на прикладі інгібітора «катапін». Він уповільнює процес корозії сталі майже в усіх кислотах, а в сульфатній кислоті за наявності калію йодиду цей інгібітор зменшує швидкість корозії сталі в 7000 разів. Інгібітори кислотної корозії є дуже важливими речовинами, оскільки більшість хімічних реакторів працює в агресивному кислотному середовищі.

Електрохімічні методи захисту. Суть електрохімічних методів захисту металів від корозії полягає в тому, що металеву конструкцію, яку захищають від корозії, використовують як катод. Розрізняють *катодний* і *протекторний методи захисту*. Їх застосовують тоді, коли металева конструкція працює в умовах вологого ґрунту або в агресивному водному середовищі (трубопроводи, кораблі, палі морських нафтопромислів).

За протекторного захисту штучно створюють гальванічний елемент, де катодом є конструкція, яку захищають, а анодом (протектором) — кусок більш активного металу, що контактує з катодом. Якщо до корпусу корабля приєднати цинкову пластину, що є анодом (протектором), то корозія корпусу не відбуватиметься. При цьому розчинятиметься цинковий анод

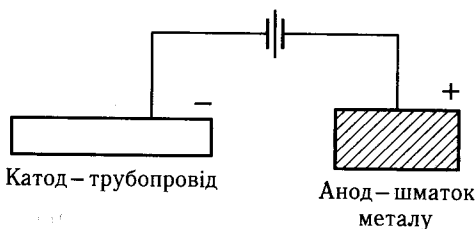


Рис. 94. Схема катодного захисту від корозії

(протектор), оскільки цинк має більш негативний електродний потенціал, ніж залізо.

Катодний захист (або електрозахист) полягає у приєднанні об'єкта, який захищають (катода), до джерела постійного струму. Анодом можуть бути графіт або шматок заліза (рейка, балка або металевий лом), які поступово кородують, захищаючи від корозії споруду (рис. 94).

§ 125. СТОПИ

Стопами (сплавами) називають багатокомпонентні конденсовані системи з різних металів або металів і неметалів, які мають характерні для металів властивості (високі електро- і теплопровідність, металічний блиск тощо). У стопах переважає металічний характер зв'язку.

Стопи добувають різними методами. Найстарішим із них є стоплення суміші металів. Стопи на основі ртуті добувають розчиненням багатьох металів (індію, талію, свинцю, бісмуту тощо) в ртуті або електролізом солей відповідних металів з ртутним катодом. Їх називають *амальгамами*. Стопи металів, які мають близькі потенціали виділення, можна добути електролізом їхніх солей, наприклад стопи олова і цинку, олова і свинцю, кобальту і нікелю та ін. Останнім часом значну кількість різних стопів добувають спіканням порошків металів, конденсацією пари різних металів та іншими методами.

Фізичні властивості стопів металів (температури топлення і кипіння, твердість, тепло- та електропровідність, магнітна сприйнятливості тощо) залежать від їхньої природи, зумовленої співвідношенням і характером взаємодії компонентів стопу і не є сумою властивостей вихідних металів.

Унаслідок взаємодії двох або більше металів можуть утворюватися: *тверді розчини, евтектики* (суміші кристалів різних металів), *хімічні сполуки* (інтерметаліди, або металіди).

Метали утворюють *гомогенні тверді розчини*, якщо взаємна розчинність їх у твердому (конденсованому) стані є необмеженою. Це можливо тоді, коли метали мають близькі параметри кристалічних ґраток. При цьому здебільшого утворюються *тверді розчини заміщення* (див. рис. 48, б). Заміщення атомів одного металу у вузлах його кристалічної ґратки атомами іншого металу не супроводжується порушенням структури металу, завдяки чому утворюються гомогенні мішані кристали. Зазвичай тверді розчини заміщення утворюють близькі за хімічною природою метали (найчастіше метали однієї підгрупи), різниця атомних радіусів яких не перевищує 15%. Прикладом твердих розчинів заміщення є стопи срібла і золота, ніке-

лю і заліза тощо. Проте деякі метали, навіть тієї самої підгрупи, наприклад мідь і срібло, можуть мати обмежену взаємну розчинність у твердому стані, отже, не утворювати твердих розчинів.

Тверді розчини вкорінення утворюються внаслідок вкорінення атомів одного з компонентів розчину в міжвузля кристалів іншого компонента (див. рис. 48, в). Необхідна умова утворення таких розчинів — сумірність атомів одного металу і відповідних пустот кристалічної ґратки іншого металу.

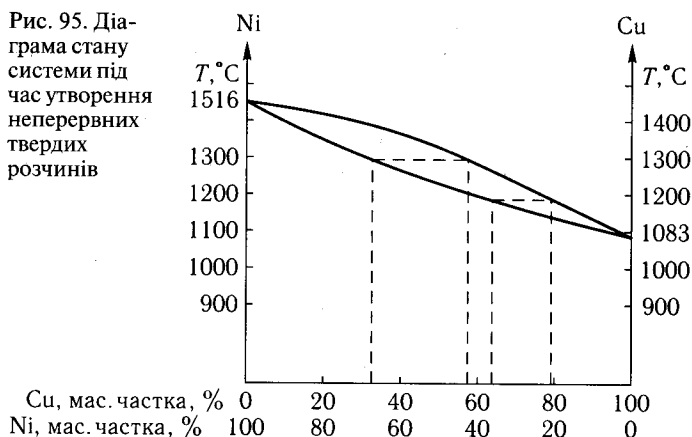
Якщо два метали мають різні кристалічні структури, а їхні атомні радіуси значно різняться між собою, то вони характеризуються обмеженою або майже повною взаємною нерозчинністю, тобто під час тверднення розплаву металів утворюється не гомогенний стоп, а впорядкована суміш кристалів, що складається з двох твердих фаз. Кожна з них є насиченим твердим розчином одного металу в іншому. Таку неоднорідну (гетерогенну) суміш кристалів двох або більшого числа металів називають *евтектикою*. Переважно вона має нижчу температуру топлення, ніж вихідні метали, та утворюється лише за певного їх співвідношення.

Хімічні сполуки металів, які називають *інтерметалідами*, або *металідами*, можуть утворювати різні метали. Дуже часто склад інтерметалідних сполук не підлягає законам стехіометрії. Тому інтерметалідні сполуки поділяють на дві групи — дальтоніди і бертоліди. Формули перших відповідають класичним уявленням про валентність, наприклад Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_3Sb_2 , $NiSb$, $InSb$, Na_4Pb та ін. Бертоліди, а їх переважна більшість, мають різний склад, який може змінюватися в значних межах. Так, магній і цинк утворюють ряд бертолідів: Mg_2Zn , $MgZn_6$, Mg_2Zn_{11} , Mg_7Zn_3 . Крім того, інтерметалідні сполуки можуть утворюватися і за участю трьох металів: $MgCuAl_2$, $MnCu_2Sn$.

Термічний аналіз стопів. Метод фізико-хімічного аналізу застосовують для вивчення природи стопів, стану деяких компонентів у стопах, визначення складу інтерметалідних сполук тощо. Суть його полягає у вивченні змін будь-якої фізичної властивості системи (температури топлення або кристалізації, електропровідності, електроопору) залежно від її складу, який змінюється неперервно. На основі результатів будують діаграму склад — властивість, відкладаючи на осі ординат визначувану властивість, а на осі абсцис — вміст компонентів системи (у масових чи мольних частках кожного металу). За характером діаграм склад — властивість роблять висновок щодо перетворень, які відбуваються в досліджуваній системі.

Під час вивчення металічних систем найчастіше застосовують термічний аналіз, який є одним з видів фізико-хімічного аналізу. Для цього будують діаграму склад — температура тверднення (кристалізації), яку називають *діаграмою стану системи*. Її також називають *діаграмою кристалізації*, або *топкості*, оскільки на осі ординат відкладають температуру тверднення або топлення чистого металу та його сумішей з іншим металом. Вивчаючи діаграму топкості подвійної металічної системи, готують серію сумішей двох металів *A* і *B* з різним вмістом кожного з них. Склад сумішей змінюється від 100 % металу *A* до 100 % металу *B*. Потім кожен суміш

Рис. 95. Діаграма стану системи під час утворення неперервних твердих розчинів

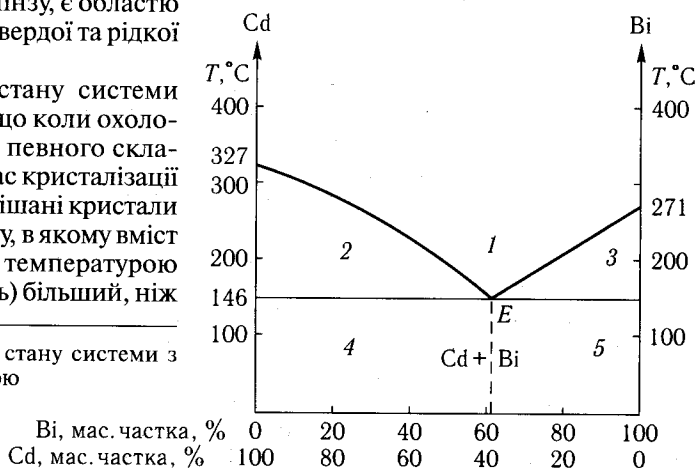


топлять і, повільно охолоджуючи її, визначають температуру початку тверднення (кристалізації). За даними температур кристалізації сумішей і чистих металів будують діаграму стану подвійної металічної системи.

Якщо два метали, наприклад нікель і мідь, утворюють твердий розчин з необмеженою взаємною розчинністю, то діаграма стану такої системи має вигляд, зображений на рис. 95. При цьому температура топлення твердого розчину певного складу не збігається з температурою його кристалізації. Тому на діаграмі стану маємо дві криві: верхню називають кривою ліквідусу (кристалізації), а нижню — кривою солідусу (топлення). Вище над кривою ліквідусу міститься область існування рідкої фази (рідкий стоп), а нижче кривої солідусу — область твердого розчину. Ділянка між кривими ліквідусу і солідусу, які утворюють лінзу, є областю співіснування твердої та рідкої фаз.

З діаграми стану системи Ni—Cu видно, що коли охолоджувати рідкий певного складу стоп, то під час кристалізації утворюються змішані кристали твердого розчину, в якому вміст металу з вищою температурою топлення (нікель) більший, ніж

Рис. 96. Діаграма стану системи з простою евтектикою



у вихідному рідкому ступі. Навпаки, перехід від твердого до рідкого ступу супроводжується спочатку збагаченням рідкого ступу компонентом, що має нижчу температуру топлення, тобто міддю.

Якщо у твердому стані обидва метали майже взаємно нерозчинні один в одному й утворюють лише механічну суміш кристалів, то діаграма стану такої подвійної металічної системи має вигляд, зображений на рис. 96. Такі діаграми з мінімумом температури топлення називають *діаграмами стану з простою евтектикою*. Мінімум на діаграмі склад — температура кристалізації з'являється внаслідок того, що, відповідно до другого закону Рауля, температура топлення суміші має бути нижчою, ніж температура топлення чистого металу. Отже, якщо до кадмію поступово добавляти бісмут, а до бісмуту — кадмій, то температури топлення відповідних сумішей будуть нижчі, ніж для чистих кадмію і бісмуту. Суміш 60 % Ві та 40 % Сd має найнижчу температуру топлення. Її називають *евтектичною сумішшю*, або *евтектикою*. Температура топлення евтектики називають *евтектичною температурою*. Для системи Ві—Сd вона дорівнює 146 °С (див. рис. 96).

Діаграма стану з евтектикою (див. рис. 96) поділяють на п'ять ділянок. Ділянка 1, що лежить вище за криву початку кристалізації ступу, відповідає умові стійкості рідкого ступу, ділянки 2 і 3 — одночасному співіснуванню суміші рідкого ступу та кристалів кадмію й бісмуту відповідно, ділянки 4 і 5 — відповідно умові одночасного співіснування евтектики і кри-

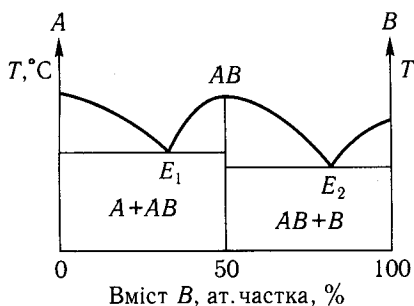


Рис. 97. Діаграма стану системи під час утворення інтерметалідної сполуки AB

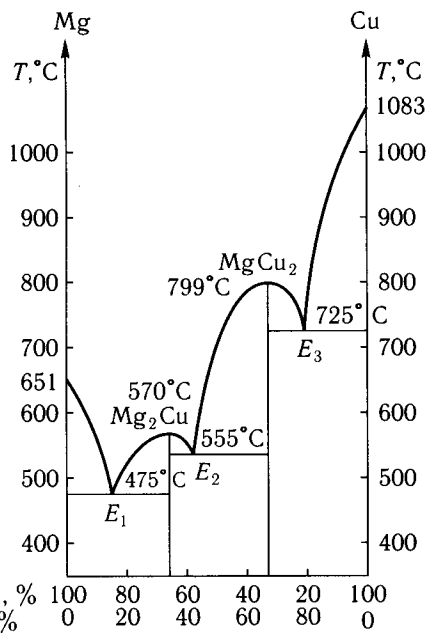


Рис. 98. Діаграма стану системи Mg—Cu

сталів кадмію й бісмуту. Отже, під час охолодження стопу, склад якого відрізняється від евтектичного, спочатку виділяються кристали металу, вміст якого перевищує його вміст в евтектиці. Наприклад, у процесі охолодження стопу, який містить 20 % кадмію, виділятимуться кристали бісмуту доти, поки його вміст у рідкому стопі не досягне 60 %, тобто евтектичного складу. Ось чому стопи, що містять понад 60 % бісмуту, є сумішами кристалів евтектичного складу (60 % Bi + 40 % Cd) і кристалів бісмуту.

Якщо два метали утворюють між собою одну або кілька сполук, то на діаграмі стану їм відповідає один або кілька максимумів (рис. 97). Максимум на діаграмі стану називають *дистектикою*, яка показує, що утворюються сполуки певного складу. Так, на кривій кристалізації системи Mg—Cu є два максимуми (дистектики), яким відповідають сполуки Mg_2Cu і $MgCu_2$ (рис. 98). Розмітість максимумів свідчить про нестійкість і часткову дисоціацію сполук Mg_2Cu і $MgCu_2$. Стійким інтерметалідним сполукам на діаграмі стану відповідають різкі максимуми.

Діаграми стану подвійних металічних систем з дистектикою умовно можна поділити на дві діаграми (див. рис. 97). Так, якщо опустити перпендикуляр з вершини максимуму на вісь абсцис, то отримаємо дві діаграми стану, кожній з яких відповідають евтектичні точки E_1 і E_2 . Евтектика E_1 складатиметься з кристалів металу A і сполуки AB , а евтектика E_2 — з кристалів металу B і сполуки AB . При утворенні в системі двох сполук, наприклад у системі Mg—Cu, діаграма стану матиме три евтектичні точки — E_1 , E_2 і E_3 , яким відповідає певний склад евтектик.

Отже, термічний аналіз і діаграми стану металічних систем дають змогу вивчати склад і природу стопів, а також на основі періодичної системи свідомо добирати композиції металів, щоб добути стопи з певними фізичними й хімічними властивостями.

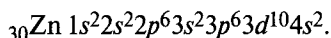
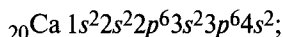
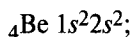
Запитання для самоконтролю

1. Схарактеризуйте електрохімічний ряд напруг металів. Які властивості металів цей ряд характеризує? Чому до ряду напруг входить водень? Його роль.
2. Опишіть принципи роботи гальванічного елемента.
3. Чим відрізняються паливні елементи як джерело електричного струму від акумуляторів?
4. Назвіть основні методи боротьби з корозією металів.

РОЗДІЛ 17 ЕЛЕМЕНТИ ДРУГОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика. До головної підгрупи другої групи періодичної системи хімічних елементів належать Берилій, Магній, Кальцій, Стронцій, Барій, Радій, а до побічної підгрупи — Цинк, Кадмій, Гідраргірум (Меркурій), Коперницій (підгрупа Цинку). Кальцій та його аналог (підгрупа Кальцію) називають ще *лужноземельними металами*, оскільки їх оксиди (землі) утворюють з водою луги.

Слід зазначити, що атоми елементів другої групи на останньому енергетичному рівні містять по два електрони, тоді як елементи головної підгрупи (крім Берилію) на передостанньому енергетичному рівні мають по вісім електронів $(n-1)s^2(n-1)p^6$, а побічної — по вісімнадцять електронів $(n-1)s^2 \times (n-1)p^6(n-1)d^{10}$, наприклад:



Кожний із атомів елементів головної підгрупи має внутрішні енергетичні рівні, що відповідають одному з благородних елементів (Be → He, Mg → Ne, Ca → Ar, Sr → Kr, Ba → Xe, Ra → Rn).

Елементи другої групи під час хімічних реакцій утворюють сполуки, в яких вони виявляють ступінь окиснення 2+. Меркурій утворює також сполуки, в яких він має ступінь окиснення 1+. Відмінність у забудові передостанніх енергетичних рівнів впливає на властивості хімічних елементів: Цинк, Кадмій, Меркурій є добрими комплексоутворювачами, тоді як елементи підгрупи Кальцію виявляють слабку здатність до утворення координаційних сполук.

Невелика кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні свідчить про те, що елементи другої групи є металами. Берилій і цинк мають деякі ознаки поведінки неметалів, оскільки утворюють амфотерні оксиди та гідроксиди.

Берилій, що має лише два енергетичних рівні і внаслідок цього слабо екрановане ядро, помітно відрізняється від елементів головної підгрупи. Наприклад, Берилій переважно утворює сполуки з ковалентними зв'язками, Магній — йонні та ковалентні сполуки, а елементи підгрупи Кальцію — переважно йонні сполуки. Берилій за своїми властивостями більше подібний до Алюмінію (діагональна подібність у періодичній системі), ніж до Магнію. Магній за властивостями також відрізняється від лужноземельних металів. Наприклад, гідроксиди металів підгрупи Кальцію добре роз-

чиняються у воді, а гідроксид магнію — погано. За хімічними властивостями магній дещо більше подібний до елементів побічної підгрупи, зокрема до Цинку, ніж до елементів головної підгрупи.

§ 126. БЕРИЛІЙ (s-елемент)

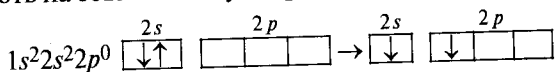
Добування, фізичні властивості, застосування. Берилій належить до малопоширених у природі елементів; його масова частка у земній корі становить $3,8 \cdot 10^{-4} \%$. Внаслідок розсіяності у природі берилій вважають рідкісним елементом. Природний берилій має один нуклід ${}^9_4\text{Be}$. Багаті родовища берилію трапляються дуже рідко. Основна маса його розсіяна в земній корі як домішка до мінералів інших елементів, зокрема алюмінію. До найважливіших мінералів берилію належать берил $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, фенакіт Be_2SiO_4 і христоберил $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$. Прозорі кристали берилу, забарвлені незначними домішками деяких металів, використовують як дорогоцінні камені (зелено-блакитні аквамарини, зелені смарагди та ін.).

Берилій добувають електролізом розплавлених солей (BeCl_2 , BeF_2 , $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{K}_2[\text{BeCl}_4]$) або металотермічним методом (відновленням хлориду або флуориду металічним магнієм).

Берилій — досить твердий, крихкий метал світло-сірого кольору з гексагональною щільною кристалічною ґраткою. Температура топлення — 1285°C , щільність — $1,85 \text{ г/см}^3$, радіус атома — $0,113 \text{ нм}$, радіус йона Be^{2+} — $0,041 \text{ нм}$ (к. ч. 4).

Берилій використовують як легуючу добавку для виплавки ступів з метою підвищення їх корозійної стійкості, твердості й міцності. Стопи берилію з алюмінієм, магнієм і титаном дуже міцні та легкі, тому їх використовують в авіабудуванні. Дуже важливими є стопи міді з берилієм (берилієві бронзи), які твердіші за неіржавіючу сталь. В атомних реакторах берилій використовують як уповільнювач і відбивач нейтронів, а в суміші з препаратами радію — як джерело нейтронів. Крім того, берилій використовують для виготовлення віконць у рентгенівських трубках.

Хімічні властивості берилію. Атом берилію має чотири електрони, з яких два перебувають на зовнішньому енергетичному рівні:



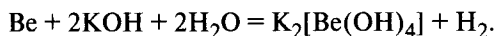
У збудженому стані атом берилію має два неспарених електрони, що зумовлює у сполуках ступінь його окиснення $2+$. Завдяки наявності в атома берилію вакантної p -орбіталі він може виявляти донорно-акцепторний зв'язок (sp^3 -гібридизація), утворюючи координаційні сполуки з координаційним числом 4.

На повітрі берилій вкривається щільним шаром оксиду, який захищає його від дії атмосферних факторів і за звичайних умов знижує його хімічну активність. В електрохімічному ряду стандартних електродних потенціалів

берилій стоїть ближче до гідрогену. Взаємодіє з кислотами-неокисниками:



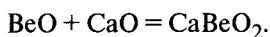
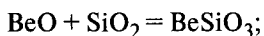
У концентрованих нітратній і сульфатній кислотах берилій пасивується, розчини середньої концентрації розчиняють його при нагріванні. Водні розчини сильних лугів взаємодіють з берилієм, утворюючи *гідроксидоберилати*:



У кислих водних розчинах безбарвні йони Be^{2+} завжди перебувають у вигляді аквайонів $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а в лужних розчинах — у вигляді гідроксидойонів $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. Катіони $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ надають розчину солодкого смаку.

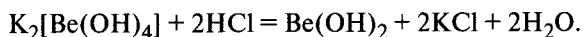
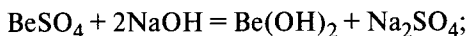
Берилій взаємодіє з неметалами (киснем, галогенами, азотом, вуглецем, сіркою) та металами, утворюючи інтерметалідні сполуки.

За температури понад 800 °С берилій з киснем утворює *оксид* BeO — білу тверду тугоплавку речовину, нерозчинну у воді. Під час нагрівання BeO взаємодіє з кислотами і лугами, а після стоплення — з кислотними та основними оксидами виявляє амфотерні властивості:



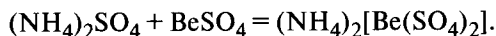
Берилій оксид використовують як хімічно стійкий і вогнетривкий матеріал для виготовлення тиглів та спеціальної кераміки, в атомній енергетиці — як уповільнювач і відбивач нейтронів, в органічному синтезі — як каталізатор.

Берилій гідроксид утворюється, якщо на відповідні солі берилію подіяти кислотою або лугом в еквівалентних кількостях:



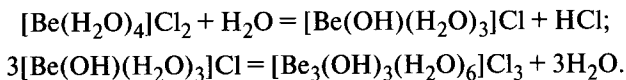
Берилій гідроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ — сполука білого кольору, полімерна, погано розчинна у воді, виявляє амфотерні властивості. Саме завдяки нерозчинності берилій гідроксиду у воді берилій з водою не взаємодіє.

Більшість *солей* берилію добре розчинна у воді, тому кристалізується у вигляді кристалогідратів: $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ тощо. До погано розчинних солей належать BeCO_3 , $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та ін. За певних умов солі берилію здатні утворювати координаційні, або подвійні, солі:



На утворенні розчинних карбонатних комплексних йонів $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ у розчинах ґрунтується розділення берилію та алюмінію.

Усі солі берилію в розчині гідролізують з утворенням гідроксоакваком-плексів та складніших поліядерних сполук:



З галогенами берилій утворює *галогеніди* BeHal_2 , які мають сольово-основну природу. Всі вони — тверді речовини, добре розчинні у воді, з амоніаком утворюють амоніакати $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Hal}_2$. Під час нагрівання BeHal_2 з галогенідами лужних і лужноземельних металів утворюються нестійкі координаційні солі: $\text{Me}'[\text{BeHal}_2]$, $\text{Me}''[\text{BeHal}_3]$, $\text{Me}'''[\text{BeHal}_4]$. Берилій флуорид та хлорид використовують для добування металічного берилію.

З воднем берилій безпосередньо не взаємодіє, але при розкладанні берилійорганічних сполук добуто полімерну речовину $(\text{BeH}_2)_x$, яка виявляє сильні відновні властивості. За досить високих температур берилій взаємодіє з азотом (Be_3N_2), вуглецем (Be_2C , BeC_2) та сіркою (BeS).

Біологічна функція й токсична дія сполук берилію. Берилій і його сполуки дуже токсичні. Потрапляючи в організм, вони спричиняють специфічне тяжке захворювання — бериліоз, яке виявляється у задишці, сильному кашлі, загальній слабкості організму. Тому робота з берилієм та його солями потребує суворого дотримання правил техніки безпеки.

Берилій — токсичний, канцерогенний і мутагенний елемент. До організму людини Берилій може потрапляти як з їжею, так і через легені. При надходженні в розчинній формі до травного каналу берилій взаємодіє з фосфатами й утворює погано розчинний берилійфосфат або зв'язується білками епітеліальних клітин у міцні протеїнати. Тому всмоктуваність берилію в травному каналі невелика й варіює від 4 до 10 % кількості, що надійшла. Берилій постійно наявний у крові, кістковій і м'язовій тканинах (0,001—0,003 мкг/г) та інших органах. Встановлено, що берилій може депонуватися в легенях, печінці, лімфатичних вузлах, кістках, міокарді. Фізіологічна роль берилію недостатньо вивчена, але відомо, що він може брати участь у регуляції фосфорно-кальцієвого обміну, підтриманні імунного статусу організму. Встановлено, що активність сполук берилію чітко виявляється в різних біохімічних перетвореннях за наявності неорганічних фосфатів. Патогенна дія берилію спостерігається при його інгаляції в концентраціях, які перевищують ГДК удвічі та більше разів. Солі берилію в концентрації 1 мкмоль/л специфічно інгібують активність лужної фосфатази, пригнічують дію інших ферментів. Досить добре вивчено імунотоксичні властивості берилію. У патології розрізняють гострі та хронічні отруєння берилієм. Виведення сполук берилію з організму (зокрема, з органів, де вони акумулюються), відбувається надзвичайно повільно, впродовж понад 10 років. Максимально допустима концентрація берилію в повітрі виробничих приміщень становить 0,001 мг/м³.

§ 127. МАГНІЙ (s-елемент)

Добування, фізичні властивості, застосування. За поширенням у природі Магній посідає шосте місце серед усіх хімічних елементів; його масова частка в земній корі становить 1,87 %. Природний магній має три ізотопи: $^{24}_{12}\text{Mg}$ (78,6 %), $^{25}_{12}\text{Mg}$ (10,11 %), $^{26}_{12}\text{Mg}$ (11,29 %).

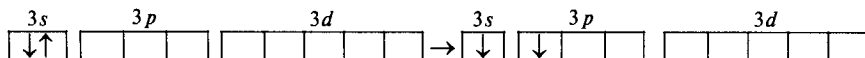
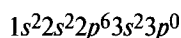
Магній входить до складу багатьох мінералів і гірських порід. Сполуки магнію містяться у морських і озерних водах та в рослинних і тваринних організмах. Найважливішими мінералами магнію є доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, карналіт $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і магнезит MgCO_3 .

У промисловості магній переважно добувають електролізом розплавленого карналіту або магній хлориду. Електроліз проводять за температури $720\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ з використанням сталевого катода і графітового анода. Магній добувають також силіцій- та вуглетермічним методами, тобто відновленням силіцієм випаленого доломіту у вакуумі за температури $1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ або вуглецем магній оксиду в електричних печах за температури $2100\text{ }^\circ\text{C}$.

Магній — досить м'який і пластичний сріблясто-білий метал з гексагональною щільною кристалічною ґраткою. Температура топлення його $651\text{ }^\circ\text{C}$, густина — $1,74\text{ г/см}^3$, радіус атома — $0,16\text{ нм}$.

Магній застосовують для добування легких і надлегких сплавів, які використовують в авіа- та автомобілебудуванні, ракетній техніці. Важливими сплавами є електрони ($\text{Mg}\text{--}\text{Al}\text{--}\text{Zn}$; $\text{Mg}\text{--}\text{Mn}$; $\text{Mg}\text{--}\text{Zn}\text{--}\text{Zr}$), магналій ($\text{Mg}\text{--}\text{Al}$). Магній також використовують як відновник під час металотермічного способу добування титану, ванадію, цирконію, урану тощо.

Хімічні властивості магнію. Атом магнію характеризується наявністю дванадцяти електронів, з яких два перебувають на $3s$ -орбіталі:



У збудженому стані атом магнію має два неспарених електрони, що зумовлює у сполуках валентність 2 та ступінь окиснення $2+$. Завдяки наявності в атома магнію вакантних орбіталей він може виявляти акцепторні властивості (sp^3d^2 -гібридизація), утворюючи координаційні сполуки з координаційним числом 6.

Магній належить до активних металів, витісняючи більшість металів з їхніх солей. З холодною водою магній взаємодіє дуже повільно, але після нагрівання реакція значно прискорюється (внаслідок збільшення розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$). У кислотах-неокисниках магній розчиняється дуже енергійно, за винятком HF , H_3PO_4 , H_2CO_3 , які з ним утворюють важкорозчинні солі MgF_2 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 . Концентрована сульфатна кислота та суміш її з нітратною кислотою пасивують метал, з лугами магній не взаємодіє, але розчиняється в розчинах лужних гідрогенкарбонатів і солей амонію:

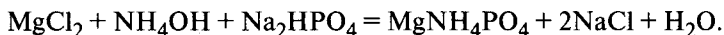


Магній взаємодіє з металами, утворюючи евтектичні суміші, тверді розчини та інтерметалідні сполуки, які входять до складу його сплавів, а також взаємодіє з неметалами — киснем, галогенами, азотом, вуглецем, сіркою.

На повітрі від дії кисню його захищає стійкий (до 350 °С) шар оксиду. Після нагрівання до 650 °С магній згоряє з утворенням оксиду MgO та невеликої кількості нітриду Mg₃N₂. Горіння магнію супроводжується яскравим світлом, що використовували у фотографії як магнієвий спалах.

Магній оксид — легкий білий тугоплавкий порошок (плавиться за температури 2800 °С), який взаємодіє з водою і кислотами. У разі зберігання на повітрі він поступово вбирає вологу і CO₂, перетворюючись на Mg(OH)₂ і MgCO₃. Магній оксид, що утворюється під час прожарювання природного магнезиту, є вихідною речовиною для виготовлення вогнетривких виробів, штучних будівельних матеріалів (наприклад, ксилоліт), наповнювачем у виробництві гуми, для очищення нафтопродуктів. Після змішування паленої магнезії (MgO) і 30 %-го розчину магній хлориду утворюється біла маса (*магнезійний цемент*), яка через деякий час твердне (утворюються високомолекулярні ланцюги —Mg—O—Mg—O—Mg—), легко полірується. Магнезійний цемент стійкий проти дії лугів і кислот. З нього виготовляють жорна, точильні камені тощо. Чистий магній оксид використовують у медицині.

Магній гідроксид Mg(OH)₂ — біла погано розчинна у воді речовина, є основою середньої сили. Під час взаємодії з кислотами утворюються солі, катіонами яких є [Mg(H₂O)₆]²⁺. Наявність йонів магнію у воді надає їй гіркотого смаку. Більшість *солей магнію* добре розчинна у воді й кристалізується у вигляді кристалогідратів: Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, Mg(ClO₄)₂ · 6H₂O, MgSO₄ · 7H₂O тощо. На відміну від берилію, магній не утворює аніонних координаційних сполук, але для нього відомо цілий ряд подвійних солей. Найважливішою подвійною сіллю є *карналіт* KCl · MgCl₂ · 6H₂O, з якого добувають металічний магній. Із сульфатами деяких одновалентних металів MgSO₄ утворює подвійні солі на зразок Me'₂[Mg(SO₄)₂] · xH₂O, з яких *шеніти* K₂[Mg(SO₄)₂] · 6H₂O іноді використовують як калійне добриво. Утворенням кристалічного осаду подвійної солі MgNH₄PO₄ у слабколужному середовищі користуються в аналітичній хімії для виявлення магнію:



Наявність у воді магній гідрогенкарбонату Mg(HCO₃)₂ зумовлює тимчасову твердість води, яку можна усунути кип'ятінням. Магній сульфат (гірку сіль) застосовують у текстильній і паперовій промисловості та в медицині (як слабке проносне). Оскільки безводний магній хлорат Mg(ClO₄)₂ інтенсивно вбирає вологу, його використовують як ефективний осушник газів (H₂, O₂, H₂S тощо).

Під час нагрівання магнію з галогенами утворюються *галогеніди* MgHal₂. Це тверді речовини з йонним зв'язком, добре розчинні у воді (крім MgF₂). Безводні галогеніди взаємодіють з амоніаком, утворюючи амоніакати [Mg(NH₃)₆]Hal₂, відомі лише в кристалічному стані. З галогенідів велике

практичне значення має магній хлорид $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, який використовують для добування металічного магнію і магнезійного цементу.

При нагріванні магній взаємодіє з азотом, сіркою і вуглецем, утворюючи відповідно *нітрид* Mg_3N_2 , *сульфід* MgS і *карбід* Mg_2C . Магній сульфід і карбід розкладаються водою, нітрид — важкотопка речовина, на яку вода не діє.

Біологічна функція й токсична дія сполук магнію. Магній є одним з найважливіших біоелементів, оскільки зумовлює процеси біосинтезу та вивільнення кисню, необхідно-го для дихання. Він входить до складу хлорофілу, який є каталізатором фотохімічного утворення вуглеводів. У тваринних організмах магній відіграє роль антагоніста кальцію. Він незамінний для діяльності деяких важливих ферментів, зокрема карбоксилази. Добре відома спазмолітична дія сполук магнію, що визначає застосування їх у медицині. Крім того, магній стимулює серцеву діяльність (підтримує тонус серцевого м'яза) та входить до складу деяких серцевих препаратів (АТФ-лонг тощо), а гірку сіль ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) здавна застосовують для лікування хвороб травного каналу як послаблювальне.

Особливо багаті на магній абрикоси, персики і цвітна капуста. Нестача магнію в організмі людини може призвести до інфаркту міокарда.

§ 128. ПІДГРУПА КАЛЬЦІЮ (s-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. Підгрупу Кальцію утворюють Кальцій, Стронцій, Барій і Радій. Радій, який за властивостями є аналогом Барію, належить до радіоактивних елементів. Кальцій найбільше поширений у земній корі (масова частка 3,0 %), масова частка стронцію і барію відповідно становить $3,4 \cdot 10^{-2}$ і $6,5 \cdot 10^{-2}$ %. Радій належить до малопоширених елементів ($1 \cdot 10^{-10}$ %) і є продуктом радіоактивного розпаду урану, торію й актинію. Природний кальцій складається із суміші шести, стронцій — чотирьох, барій — семи стабільних ізотопів, з яких найпоширеніші такі нукліди: $^{40}_{20}Ca$ (96,97 %), $^{88}_{38}Sr$ (82,56 %), $^{138}_{56}Ba$ (71,66 %). Відомо чотирнадцять природних і добутих штучно ізотопів радію з масовими числами 213 і 218—230. Найбільше практичне значення має природний радіоактивний нуклід $^{226}_{88}Ra$ з періодом напіврозпаду 1617 р.

У природі кальцій, стронцій і барій переважно трапляються у вигляді мінералів (карбонатів і сульфатів): кальциту (різновиди — крейда, мармур, вапняк) $CaCO_3$, ангідриту $CaSO_4$, гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, стронціаніту $SrCO_3$, целестину $SrSO_4$, вітериту $BaCO_3$, бариту (важкий шпат) $BaSO_4$. Важливими промисловими мінералами кальцію є флюорит CaF_2 , фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$, апатит $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$. Крім того, лужноземельні метали входять до складу гірських силікатних та алюмосилікатних порід. Сполуки кальцію містяться у більшості природних вод, зумовлюючи їх твердість, морська вода містить також сполуки стронцію і радію.

Кальцій, стронцій і барій добувають електролізом розплавлених хлоридів за наявності флюсів, наприклад KCl . Використовують також метод металотермії — відновлення оксидів металів порошкоподібним алюмінієм або магнієм у вакуумі за температури 1100—1200 °C.

Радій міститься в уранових рудах. Його виділяють разом із барієм у вигляді сульфатів, які перетворюють на карбонати або хлориди (броміди). Барій і радій розділяють за допомогою екстракції неводними розчинниками, йонообмінних смол або дробної кристалізації їхніх солей.

За звичайних умов кальцій і стронцій кристалізуються у гранецентрованій кубічній ґратці, а барій і радій — в об'ємноцентрованій.

Кальцій та його аналоги — це сріблясто-білі метали, на повітрі вкриваються шаром, який крім оксидів EO містить пероксиди EO_2 і нітриди E_3N_2 . Кальцій — відносно твердий, а стронцій і барій — м'які метали. Серед металів цієї підгрупи найлегшим є кальцій, а найважчим — радій. Усі метали характеризуються середніми температурами топлення (табл. 42).

Леткі сполуки цих металів забарвлюють безбарвне полум'я в характерні кольори: кальцій — у цегляно-червоний, стронцій і радій — у карміново-червоний, барій — у жовто-зелений.

Метали підгрупи кальцію широко застосовують на практиці. Так, металічний кальцій використовують для відновлення зі сполук таких металів, як уран, торій, хром, ванадій, цирконій та ін.

Стопи кальцію із свинцем використовують для виготовлення акумуляторних пластин та оболонки електричного кабелю. Додаток кальцію до алюмінієвих стопів підвищує їх електропровідність. Стопи кальцію з алюмінієм і цинком використовують як протектори.

Металічний стронцій застосовують як поглинач газів в електровакуумній техніці. Із стопу $Pb-Sn-Sr$ виготовляють аноди для акумуляторних батарей, а із стопу $Sr-Cd$ — гальванічні елементи. Стронцій входить до складу деяких стопів із пірофорними властивостями, наприклад $Mg-Sr$, а також стопів для виготовлення люмінофорів і фотоелементів. Нуклід $^{90}_{38}Sr$ є джерелом β -випромінювання.

Барій і його стопи з алюмінієм і магнієм застосовують у техніці високого вакууму як поглиначі газів. Додаток барію до свинцю значно підвищує його твердість.

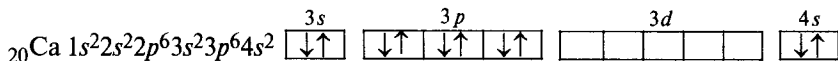
Вивчення і використання радіоактивних властивостей радію відіграли важливу роль у дослідженні будови атомів. Як джерело α -частинок радій використовують для виготовлення радієвоберилієвих джерел нейтронів, а як джерело γ -частинок — для просвічування металевих виробів. Крім того, радій використовують для добування радону. З радію виготовляють світні

Таблиця 42. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Кальцію

Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура, °С		Радіус, нм	
		топлення	кипіння	атома	йона E^{2+}
Кальцій	1,55	842	1495	0,197	0,114 (к. ч. 6)
Стронцій	2,63	768	1390	0,215	0,132 (к. ч. 6)
Барій	3,63	727	1860	0,221	0,149 (к. ч. 6)
Радій	~6	969	~1500	0,235	0,162 (к. ч. 8)

фарби, його застосовують у медицині для лікування раку, шкірних та інших хвороб.

Хімічні властивості елементів підгрупи Кальцію. Атоми елементів підгрупи Кальцію на зовнішньому енергетичному рівні містять по два електрони ns^2 , а на передостанньому — по вісім $(n-1)s^2(n-1)p^6$ електронів:

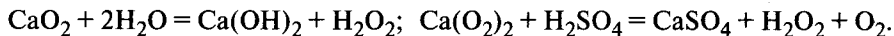


Завдяки відносно великим атомним радіусам і низьким значенням потенціалів йонізації кальцій та його аналоги у процесах хімічної взаємодії виявляють ступінь окиснення $2+$. Оскільки йони E^{2+} мають електронну конфігурацію $(n-1)s^2(n-1)p^6$ і великі розміри (тобто слабо притягують аніони або диполі), координаційні сполуки елементів підгрупи Кальцію нестійкі.

Метали підгрупи Кальцію дуже активні, причому активність збільшується від Кальцію до Радію. В електрохімічному ряду напруг вони розміщуються ближче до Магнію і тому легко витісняють водень із розбавлених кислот і води. За звичайних умов з активними неметалами лужноземельні метали взаємодіють дуже енергійно з виділенням значної кількості теплоти, малоактивні неметали (H_2 , N_2 , C тощо) реагують з ними лише при нагріванні.

Бінарні сполуки елементів підгрупи Кальцію з киснем та їх гідроксиди. З киснем лужноземельні метали утворюють *оксиди* EO . Їх добувають термічним розкладанням відповідних карбонатів. Усі вони мають йонну кристалічну ґратку на зразок NaCl . Оксиди — білі тугоплавкі речовини, які енергійно взаємодіють із водою, утворюючи *сильні основи* $E(\text{OH})_2$. Із розчинів гідроксиди виділяються у вигляді кристалогідратів: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. У ряду $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}$ збільшуються розчинність гідроксидів у воді та їх основні властивості. Оксид кальцію (негашене вапно) і гідроксид (гашене вапно) широко використовують у будівельній справі для виготовлення штукатурного розчину. Крім того, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є найдешевшою сировиною, яку застосовують у багатьох хімічних виробництвах для нейтралізації кислот. Якщо до розчину натрій гідроксиду додати подрібнений кальцій оксид, добре їх перемішати і випарити насухо, то утворюється *натронне вапно* (83 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 5 % NaOH , 12 % H_2O), яке використовують для поглинання карбон(IV) оксиду. Барій гідроксид (баритову воду) застосовують у лабораторіях для виявлення CO_2 .

До бінарних сполук лужноземельних металів з киснем належать *пероксиди* EO_2 і *надпероксиди* $E(\text{O}_2)_2$. Це білі (EO_2) і жовті ($E(\text{O}_2)_2$) речовини з кристалічною ґраткою, яка складається з катіонів металів та аніонів O_2^{2-} і O_2^- . Під час взаємодії пероксидів EO_2 з водою і кислотами утворюються гідроксид або сіль відповідного металу та пероксодендр. Під час взаємодії надпероксидів утворюється ще й кисень, наприклад:



Із пероксидів практичне значення має BaO_2 , з якого добувають пероксиди. У техніці BaO_2 отримують нагріванням BaO за наявності кисню до температури $500\text{ }^\circ\text{C}$; за вищої температури барій пероксид розкладається на оксид і кисень.

Соли елементів підгрупи Кальцію. Під час взаємодії металів підгрупи кальцію, їхніх оксидів, пероксидів і гідроксидів з кислотами утворюються відповідні *солі*. Йони E^{2+} та аквайони $[E(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ безбарвні, тому солі, що містять ці катіони та безбарвні аніони, є також безбарвними. Солі, що містять йони Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- і ClO_4^- , добре розчинні, а солі, що містять йони F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , у воді малорозчинні.

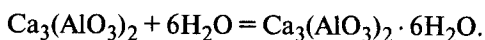
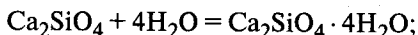
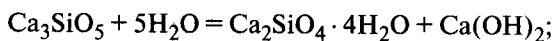
Хлориди, броміди та йодиди з розчину кристалізуються у вигляді кристалогідратів із шістьма (Ca , Sr) або двома (Ba) молекулами води; флуориди кристалогідратів не утворюють. Безводні хлориди, броміди і йодиди приєднують амоніак з утворенням амоніакатів складу $[E(\text{NH}_3)_8]\text{Hal}_2$. Найважливішими галогенідами є CaCl_2 і CaF_2 . Безводний кальцій хлорид використовують для добування металічного кальцію, а завдяки його гігроскопічності як осушник. Кальцій флуорид є вихідною речовиною для добування флуороводню та флуороводневої кислоти, а також для виготовлення оптичних приладів.

Кальцій і стронцій нітрати виділяються з розчину у вигляді кристалогідратів $E(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а барій нітрат за звичайних умов кристалізується без води. Кальцій нітрат застосовують як мінеральне азотне добриво, а стронцій і барій нітрати — у піротехніці для виготовлення сумішей, що горять відповідно червоним і зеленим полум'ям.

Стронцій і барій сульфати кристалізуються без води; за температури нижчої ніж $66\text{ }^\circ\text{C}$ кальцій сульфат утворює кристалогідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс). Нагрівання гіпсу за температури $150\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до втрачання ним води і перетворення на гідрат $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (алебастр). Якщо змішати тісто з порошку цього гідрату з водою ($60\text{--}80\%$ його маси), то відбувається приєднання води ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), що супроводжується твердненням усієї маси та деяким збільшенням об'єму. На цьому ґрунтується застосування гіпсу для виготовлення зліпків різних предметів та як в'язучого будівельного матеріалу. При нагріванні гіпсу до $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється безводний CaSO_4 (мертвий гіпс), який не приєднує воду, тому не є в'язучим матеріалом. У техніці стронцій сульфат переважно використовують для добування сполук стронцію, а барій сульфат — як білу мінеральну фарбу.

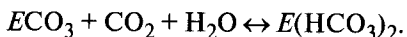
Карбонати стронцію і барію кристалогідратів не утворюють. Для Кальцію відомий нерозчинний у воді нестійкий гідрат $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. З карбонатів лужноземельних металів велике практичне значення мають різновиди CaCO_3 . Крейду використовують як мінеральну фарбу та складову замазок, а мармур — як матеріал для виготовлення скульптур, електричних розподільних щитів тощо. Вапняк найбільше застосовують у будівельних роботах та як вихідну речовину для добування важливих будівельних

матеріалів — вапна і цементу. Суміш вапна з піском і водою тістоподібної консистенції є в'язучим будівельним матеріалом для скріплення цеглин та окремих елементів споруд. Процес тверднення відбувається завдяки перетворенню $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внаслідок поглинання CO_2 повітря на твердий CaCO_3 . Важливим в'язучим матеріалом є цемент, який твердне не лише на повітрі, а й під водою. Цемент — це зелено-сірий порошок, що переважно складається із суміші різних силікатів та алюмосилікатів (Ca_3SiO_5 ; Ca_2SiO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ тощо). Замішаний з водою цемент твердне. Перехід тістоподібної маси у твердий стан називають *тужавінням*. Хімізм цього процесу полягає у гідратації його складових частин:



Процеси гідратації зумовлюють утворення високомолекулярних силікатів та алюмосилікатів кальцію. Цемент використовують для виготовлення будівельного матеріалу — бетону.

На відміну від карбонатів *гідрогенкарбонати* лужноземельних металів добре розчинні у воді. Вони утворюються внаслідок взаємодії карбонатів з карбон(IV) оксидом і водою:

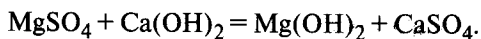
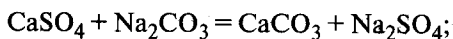


Наявність у природній воді солей Кальцію і Магнію зумовлює твердість води. Розрізняють твердість тимчасову і постійну. *Тимчасова твердість води* зумовлена наявністю солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Її можна усунути простим кип'ятінням. При цьому добре розчинні гідрогенкарбонати перетворюються на погано розчинні у воді карбонати, які випадають із розчину в осад:

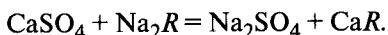


У промисловості для усунення тимчасової твердості до води додають обчислену кількість кальцій гідроксиду відносно гідрогенкарбонатів і переводять їх у карбонати. Гідрогенкарбонати, які з річковою водою потрапляють в океан, під дією мікроорганізмів розкладаються на CO_2 , H_2O та MgCO_3 , CaCO_3 . Живі організми використовують CaCO_3 для будови вапнякових мушель і панцирів.

Постійна твердість води зумовлена наявністю у ній сульфатів і хлоридів магнію та кальцію, а також феруму(II). Усувають постійну твердість, додаючи до води соду або кальцій гідроксид, що зумовлює утворення осадів карбонатів або гідроксидів:

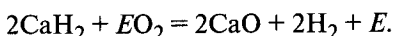


У техніці для усунення твердості води широко застосовують метод йонного обміну. Для цього використовують деякі природні та синтетичні високомолекулярні сполуки (йоніти), які обмінюють свої йони на йони, що містяться у воді. Наприклад, якщо крізь йоніт складу $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (пермутит Na_2R) пропустити воду, то відбувається обмін йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на йони Na^+ :

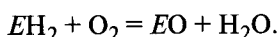


Загальну твердість води виражають сумою концентрацій йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} та Fe^{2+} у мілімолях на 1 л або мілімолях на 1 кг.

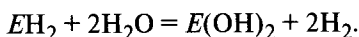
Гідриди, нітриди і карбіди елементів підгрупи Кальцію. Якщо нагрівати метали підгрупи Кальцію в середовищі сухого водню, то утворюються *гідриди* EH_2 — безбарвні кристалічні речовини, що мають йонну структуру і містять аніони Гідрогену H^- . За звичайних умов у сухому повітрі гідриди досить стійкі навіть проти дії таких сильних окисників, як галогени. Після нагрівання хімічна активність їх підвищується, і вони виступають як сильні відновники. Наприклад, відновлюють оксиди важкотопких металів (Ti, W, Nb, Ta тощо) до вільних металів:



На повітрі гідриди згоряють, утворюючи відповідні оксиди:

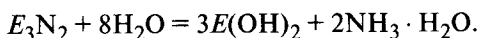


Гідриди розкладаються водою з виділенням водню:

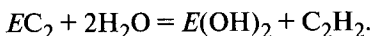


Суміші гідридів із твердими окисниками, наприклад KClO_3 , у разі нагрівання вибухають.

Під час нагрівання кальцій і його аналоги взаємодіють з азотом і вуглецем, утворюючи відповідні *нітриди* E_3N_2 і *карбіди* EC_2 . Нітриди лужноземельних металів — безбарвні тугоплавкі речовини, що енергійно взаємодіють з водою:



Карбіди розкладаються водою з утворенням гідроксиду відповідного металу та ацетилену:



Кальцій карбід під час взаємодії з водою спалахує. У техніці CaC_2 широко використовують для добування ацетилену.

Біологічна функція і токсична дія сполук лужноземельних металів. Кальцій — один з найважливіших біоелементів, оскільки без нього навряд чи можливі існуючі форми життя. Сполуки кальцію містяться в організмах рослин і тварин і виконують ряд важ-

ливих функцій. Масова частка кальцію в людському організмі становить 0,7—1,4 %, з яких 99 % міститься в кістках тканинах, а решта — в крові та різних органах. Йони Ca^{2+} , що містяться в крові, відіграють важливу роль у регулюванні роботи серця та сприяють згортанню крові. Багато сполук кальцію входять до складу лікарських препаратів, зокрема, широко застосовують кальцій хлорид як протиалергійний та серцевостимулювальний препарат.

Масова частка стронцію в організмі людини становить близько $5 \cdot 10^{-4}$ %. Він переважно концентрується в кістках, частково замішуючи кальцій. β -Радіоактивний стронцій ^{90}Sr , що утворюється в ядерних реакторах та внаслідок вибухів ядерної зброї, потрапляючи в організм, спричинює руйнування кровотворних органів, появу пухлин у кістках, зумовлює лейкемію — рак крові. Нерадіоактивний стронцій малотоксичний. Разом з їжею до організму дорослої людини надходить 0,8—3,0 мг Стронцію за добу. За надлишкового надходження стронцію виникає так званий стронцієвий рахіт, який виникає внаслідок витіснення йонів кальцію йонами стронцію з кісткової тканини або підвищеного надходження до організму стронцію на фоні дефіциту кальцію. Накопичення в організмі стронцію призводить до ураження всього організму, але найтипівшим для цього захворювання є розвиток дистрофічних змін кістково-суглобової системи у період росту й розвитку організму. Зазвичай це захворювання супроводжується вираженим порушенням фосфорно-кальцієвого співвідношення в крові, дисбактеріозом кишок. Для виведення надлишку стронцію з організму можна використовувати препарати магнію, кальцію, харчові волокна, натрій сульфат і барій сульфат. У медицині радіоактивні ізотопи ^{89}Sr і ^{90}Sr застосовують у променевій терапії кісткових пухлин.

Барію в організмі людини міститься близько 10^{-5} %, зокрема 90 % усього барію, що міститься в організмі, концентрується в кістках і зубах. Встановлено, що при ішемічній хворобі серця, хронічній коронарній недостатності та захворюваннях органів травлення вміст барію в тканинах знижується. Навіть у мізерних концентраціях барій впливає на гладкі м'язи. Багато барію міститься у пігментній оболонці ока. Незначні кількості розчинних сполук барію стимулюють діяльність кісткового мозку, але у великих кількостях вони дуже отруйні. Смертельна доза барію становить близько 3 г.

У медицині використовують здатність барій сульфату поглинати рентгенівські промені, тому його застосовують як контрастну речовину при рентгенологічних дослідженнях травного каналу.

Нормальний вміст радію в людському організмі становить 10^{-10} г, а максимально допустимий — 10^{-7} г. Накопичення цього елемента призводить до розвитку хвороб кісток і крові.

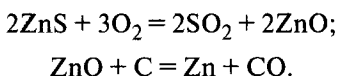
§ 129. ПІДГРУПА ЦИНКУ (d -елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До підгрупи Цинку належать Цинк, Кадмій і Гідраргірум (Меркурій). Масова частка цинку в земній корі становить $8,3 \cdot 10^{-3}$, кадмію — $1,3 \cdot 10^{-5}$, меркурію — $8,3 \cdot 10^{-6}$ %. Природний цинк складається з п'яти стабільних ізотопів, кадмій — з восьми, меркурій — з семи, з яких найпоширенішими є: $^{64}_{30}\text{Zn}$ (48,89 %); $^{66}_{30}\text{Zn}$ (27,81 %); $^{112}_{48}\text{Cd}$ (24,0 %); $^{114}_{48}\text{Cd}$ (28,86 %); $^{200}_{80}\text{Hg}$ (23,13 %); $^{202}_{80}\text{Hg}$ (29,8 %).

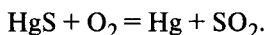
У природі цинк, кадмій і меркурій поширені у вигляді мінералів: ZnS — сфалериту (цинкова обманка), CdS — гринокіту, HgS — кіноварі. Ртуть трапляється у природі в самородному стані. Руди цинку здебільшого трап-

ляються у природі разом з рудами плумбуму та аргентуму, а руди Кадмію — з цинковими рудами.

Пірометалургійне добування металічних цинку і кадмію із сульфідних руд відбувається у дві стадії: спочатку випалюванням на повітрі переводять сульфідів в оксиди, які потім відновлюють вуглецем:



Металічний цинк і кадмій добувають також електролізом водних розчинів відповідних сульфатів. Добування металічної ртуті з кіноварі відбувається в одну стадію, оскільки меркурій(II) оксид за високих температур нестійкий:



У вільному стані елементи підгрупи Цинку — це сріблясто-білі метали. У процесі зберігання на повітрі вони вкриваються тонким шаром оксиду і втрачають блиск. За звичайних умов цинк і кадмій — тверді метали, які кристалізуються у гексагональній ґратці, ртуть — рідкий метал.

Усі метали підгрупи Цинку характеризуються досить низькими температурами топлення (табл. 43).

Значна кількість добутого металічного цинку витрачається для нанесення покриттів на залізни та інші металеві вироби для захисту їх від атмосферної корозії. У промисловості цинк використовують у вигляді різних стопів — латуні, дюралю тощо. Значна кількість цинку йде на виготовлення гальванічних елементів. Крім того, цинк застосовують як відновник для виділення деяких елементів (Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd) із їх сполук та як конструкційний матеріал.

Кадмій використовують для електролітичного покриття залізних і сталевих виробів та для виготовлення нікелево-кадмієвих лужних акумуляторів, регульовальних і компенсаційних стрижнів атомних реакторів, виробництво стопів.

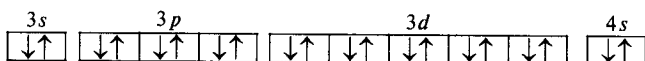
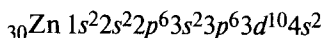
Ртуть застосовують під час виробництва випрямлячів змінного струму, кварцових ламп, термометрів, барометрів, ламп денного світла, вакуумних насосів тощо. Ртутні лампи є джерелом ультрафіолетового випромінювання. У хімічній промисловості ртуть використовують як катод при

Таблиця 43. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Цинку

Хімічний елемент	Густина, г/см ³	Температура, °С		Радіус, нм	
		топлення	кипіння	атома	йона E ²⁺
Цинк	7,13	419,5	906,0	0,139	0,074 (к. ч. 4)
Кадмій	8,65	321,0	766,0	0,156	0,109 (к. ч. 6)
Гідраргірум (ртуть)	13,55	-38,9	357,3	0,160	0,110 (к. ч. 4)

електрохімічному добуванні натрій гідроксиду та хлору, як каталізатор в органічному синтезі. Ртуть з багатьма металами утворює стопи — амальгами, які за звичайних умов мають рідкий або тістоподібний стан.

Хімічні властивості елементів підгрупи Цинку. Атоми хімічних елементів підгрупи Цинку на зовнішньому енергетичному рівні містять по два електрони ns^2 , тоді як на передостанньому — по вісімнадцять електронів $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$:



Відповідно до будови атомів елементи підгрупи Цинку утворюють сполуки, в яких виявляють ступінь окиснення $2+$. Крім того, Меркурій утворює сполуки, які містять йони Hg_2^{2+} ($-\text{Hg}-\text{Hg}-$) і в яких він має ступінь окиснення $1+$. Електрони $(n-1)d^{10}$ цинку та його аналогів здатні брати участь у донорно-акцепторній взаємодії. Йони E^{2+} мають яскраво виражену тенденцію до утворення координаційних сполук. Для Zn(II) найхарактерніше координаційне число 4 (sp^3 -гібридизація), для Cd(II) — 6 (sp^3d^2 -гібридизація). Меркурій утворює сполуки з координаційними числами 2, 4, 6.

За хімічними властивостями цинк і його аналоги менш активні, ніж метали підгрупи Кальцію. В ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ хімічна активність зменшується. В електрохімічному ряду напруг цинк і кадмій стоять до гідрогену, а меркурій — після гідрогену. Цинк досить легко взаємодіє з розведеними мінеральними кислотами з утворенням відповідних солей і водню. Кадмій з розведеними кислотами взаємодіє менш енергійно, ніж цинк. Відносно нітратної і концентрованої сульфатної кислот цинк і кадмій поведуть себе досить активно. Розведену нітратну кислоту цинк відновлює до N_2O і навіть до амоніаку:



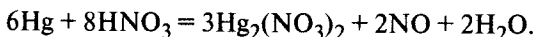
Кадмій менш активний метал, ніж цинк, і відновлює нітратну кислоту лише до нітроген(II) оксиду:



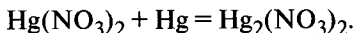
Гідраргірум взаємодіє лише з кислотами-окисниками, добре розчиняється в нітратній кислоті, утворюючи похідні Hg(I) або Hg(II) . Наприклад, за дії на ртуть концентрованої нітратної кислоти утворюється меркурій(II) нітрат:



Якщо діяти на надлишок гідраргуму розведеною нітратною кислотою, то утворюється меркурій(I) нітрат:



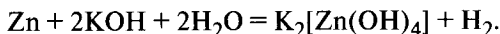
Сполуку $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ можна добути відновленням меркурій(II) нітрату металічною ртуттю:



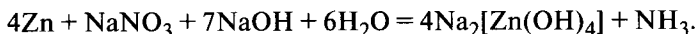
Якщо немає надлишку металічної ртуті, то солі Меркурію(I) в розчині можуть диспропорціонувати:



На відміну від кадмію і ртуті, цинк під час нагрівання взаємодіє з міцними розчинами лугів з утворенням тетрагідроксоцинкату:

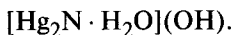


При нагріванні сполука $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ втрачає воду і переходить у K_2ZnO_2 . Завдяки високій відновлювальній здатності цинку в лужному середовищі він відновлює нітрати до амоніаку:



Оксиди, гідроксиди елементів підгрупи Цинку та їх похідні. Цинк і кадмій у кисні згоряють з утворенням *оксидів EO*. Ртуть окиснюється повільно. Для меркурію відомо оксиди HgO і Hg_2O . Всі оксиди, крім білого ZnO , мають характерне забарвлення: CdO — коричневий, HgO — червоний або жовтий, Hg_2O — чорний. У воді ці оксиди майже нерозчинні, з кислотами реагують з утворенням відповідних солей. Кислотно-основні властивості оксидів підгрупи Цинку закономірно змінюються від амфотерного ZnO до основних CdO , HgO і Hg_2O .

Оксиди цинку і кадмію взаємодіють з розчином амоніаку з утворенням сильних координаційних основ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ та $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$. Меркурій оксид при цьому утворює нерозчинну у воді сполуку темно-жовтого кольору (основа Мілона):



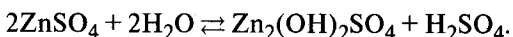
Цинк(II) оксид застосовують для виготовлення білої фарби (цинкове білило), яка досить стійка проти дії води і повітря. В хімічній промисловості ZnO використовують як каталізатор деяких хімічних реакцій, зокрема для добування з ацетилену ацетону.

Під час дії сильних лугів на розчини солей цинку і кадмію утворюються білі драглисті осаді *гідроксидів E(OH)₂*. Гідроксиди $\text{Hg}(\text{OH})_2$ і $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ під час утворення відщеплюють молекулу води, тому при дії сильних лугів на відповідні солі утворюються оксиди.

За наявності в розчині амоніаку гідроксиди цинку і кадмію легко утворюють розчинні у воді основи $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ і $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$. Із гідроксидів елементів підгрупи Цинку практичне значення має $\text{Cd}(\text{OH})_2$, який використовують для виготовлення лужних акумуляторів.

При взаємодії металів підгрупи Цинку, їх оксидів і гідроксидів з кислотами утворюються відповідні солі. Йони Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^+ та акваіони $[E(H_2O)_4]^{2+}$, $[E(H_2O)_6]^{2+}$ безбарвні, тому солі, які містять ці катіони, та безбарвні аніони, є також безбарвними. Солі кисневмісних кислот *нітрати*, *сульфати*, *хлорати* розчинні у воді й кристалізуються з розчину у вигляді кристалогідратів: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$; $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $HgSO_4 \cdot H_2O$; $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ тощо. Карбонати, фосфати й силікати цинку і кадмію малорозчинні у воді. Сульфати і нітрати цинку та кадмію можуть утворювати солі $Me_2[E(NO_3)_4]$; $Me_2[E(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, де *Me* — йон одновалентного металу.

Солі цинку, кадмію і ртуті у водному розчині гідролізують з утворенням погано розчинних основних солей:



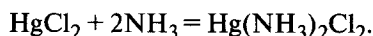
Із солей кисневмісних кислот практичне значення має $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (цинковий купорос), який є вихідною речовиною для добування інших сполук цинку. Його використовують у виробництві глазури, як мікродобриво для підвищення врожайності тощо. Кадмій сульфат застосовують у нормальному елементі Вестона. З ртутій нітрату добувають інші сполуки гідраргіриму.

Галогеніди елементів підгрупи цинку. Під час взаємодії цинку, кадмію і ртуті з галогенами утворюються *галогеніди* $EHal_2$ та Hg_2Hal_2 . Ртуть реагує з галогенами легше, ніж цинк і кадмій, що зумовлено її агрегатним станом. Галогеніди Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^+ (за винятком жовтого і червоного HgI_2 , жовто-зеленого Hg_2I_2 , жовтуватого Hg_2F_2) — це безбарвні кристалічні речовини. Хлориди, броміди, йодиди цинку і кадмію добре розчиняються у воді, а похідні ртуті(I) — погано. Хлориди, броміди та йодиди, на відміну від флуоридів, здатні до комплексоутворення з галогенідами одновалентних металів з утворенням солей $Me[EHal_3]$ і $Me_4[EHal_6]$.

Для деяких галогенідів кадмію (частково цинку і ртуті) характерне утворення *аутокомплексів*:



Під час взаємодії галогенідів цинку і кадмію з амоніаком утворюються розчинні у воді амоніакати $[E(NH_3)]_4Hal_2$, $[E(NH_3)_6]Hal_2$. Взаємодія $HgCl_2$ з амоніаком у концентрованому розчині NH_4Cl зумовлює утворення погано розчинної у воді білої кристалічної речовини $Hg(NH_3)_2Cl_2$ (*плавкий білий преципітат*):



Під час нагрівання сполука $Hg(NH_3)_2Cl_2$ плавиться з розкладанням, у воді вона розкладається повільно, розкладається також розведеними кис-

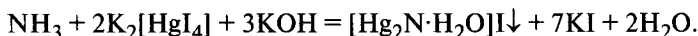
лотами, утворюючи амонійні солі та ртутір дихлорид. У розбавлених розчинах HgCl_2 та амоніаку утворюється біла не розчинна у воді сполука HgNH_2Cl (неплавкий білий преципітат):



яка у разі нагрівання розкладається з вибухом на N_2 , NH_3 і Hg_2Cl_2 . Взаємодія Hg_2Cl_2 із NH_3 зумовлює утворення неплавкого білого преципітату та вільної ртуті:



З амоніаком можуть реагувати не лише прості галогеніди, а й координаційні. Зокрема, внаслідок взаємодії добре розчинної у воді солі $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ з амоніаком у лужному розчині утворюється коричневий осад:



За цією реакцією у розчині виявляють амоніак.

Цинк хлорид використовують у промисловості органічних барвників. Концентрований розчин ZnCl_2 розчиняє клітковину, тому його застосовують у виробництві рослинного пергаменту. Суміш цинк оксиду і концентрованого розчину ZnCl_2 є основою зубних цементів, оскільки вона швидко твердне. Ртутір дихлорид (сулема) є добрим антисептиком.

Сульфід елементів підгрупи Цинку. Під час взаємодії цинку та його аналогів із сіркою утворюються *сульфіди ES*. Ртуть із сіркою взаємодіє навіть на холоді. Сульфіді всіх металів майже нерозчинні у воді, але білий ZnS розчиняється у розбавлених сильних кислотах, жовтий CdS — лише у концентрованих, а чорний HgS — лише у царській воді:



Сульфіді цинку та його аналогів використовують для виготовлення мінеральних фарб: ZnS — як складову білої фарби «літопон», CdS — як жовту фарбу «кадмієва жовта». Кристалічний ZnS після освітлення світиться в темряві. На цьому ґрунтується використання його при роботі з радіоактивними препаратами та в рентгенотехніці. Суміш ZnS і CdS застосовують для виготовлення телевізійних трубок та екранів.

Біологічна функція і токсична дія сполук елементів підгрупи Цинку. Рослини в середньому містять 10^{-4} % цинку, а деякі з них навіть більше: подорожник — 0,02 %, фіалка — 0,05 %. Встановлено, що невеликі кількості цинку в рослинах сприяють їх росту й плодоношенню. Цинк міститься також в організмах тварин, зокрема морських. В організмі людини міститься близько 0,001 % Цинку. Особливо багато його в зубах, підшлунковій і передміхуровій залозах, спермі, шкірі, волоссі, м'язовій тканині та клітинах крові. Добова потреба людини в цинку становить 15 мг. Він входить до складу багатьох ферментів, наприклад, карбоангідрази — ферменту, що забезпечує процеси дихання і газообміну, та до складу гормону інсуліну, який регулює вміст цукру в крові. Цинк є кофактором великої групи ферментів, які беруть участь у білковому та інших видах обміну.

Тому він необхідний для нормального перебігу багатьох біохімічних процесів. Цей елемент потрібний для синтезу білків, колагену та формування кісток, бере участь у процесі кровотворення. Цинк бере участь у процесах поділу та диференціювання клітин, формування Т-клітинного імунітету, функціонуванні багатьох ферментів, інсуліну підшлункової залози, антиоксидантного ферменту супероксиддисмутази, статевого гормону дигідрокортикостерону. Цинк відіграє надзвичайно важливу роль у процесах регенерації шкіри, росту волосся й нігтів, секреції сальних залоз, при загоюванні ран, у синтезі білків. Він сприяє всмоктуванню вітаміну Е і підтриманню нормальної концентрації цього вітаміну в крові, неабияку роль відіграє у переробці організмом алкоголю, оскільки нестача цинку може підвищувати схильність до алкоголізму, зокрема в дітей і підлітків. Цинк зміцнює імунну систему організму і має детоксикуючу дію. У медицині цинк застосовують у радіоізотопній діагностиці як мітку для цинквмісних ферментів. Цинк сульфат використовують для визначення здатності крові згортатися. Останнім часом сполуки цинку (глюконат, аспарагінат, піколінат та ін.) широко застосовують у дерматології, ендокринології, при лікуванні імунodefіцитних станів.

Якщо сполуки цинку малотоксичні, то сполуки кадмію дуже отруйні. Кадмій належить до токсичних мікроелементів і є одним з основних забрудників довкілля. Токсична доза для людини змінюється від 3 до 330 мг, а середня летальна доза залежно від сполуки коливається від 2 до 9 г. При отруєнні кадмієм уражуються нирки та з'являється емфізема легенів. Кадмій належить до імуноотоксичних елементів. Описане масове отруєння кадмієм мешканців Японії, що спричинило нефропатію, хворобливість і переломи кісток, дістало назву «хвороби Ітай-Ітай». За хронічного кадміозу насамперед уражуються сечовидільна і статева системи. Ураження бронхолегеневої системи супроводжується фіброзними змінами та підвищенням ризику розвитку емфіземи. Розвивається анемія, пов'язана зі зниженням всмоктування феруму в кишках і лізісом еритроцитів. Підвищується артеріальний тиск. Спостерігаються остеопластичні та остеопорозні зміни кісткової тканини, що пов'язано з порушенням абсорбції кальцію в кишках та ендокринними розладами.

Випалювання всього однієї цигарки збільшує надходження Кадмію до організму на 0,1 мкг (тобто істотно підвищується ризик інтоксикації кадмієм). Доведено роль кадмію в індукуванні раку легенів та раку нирок у курців, розвитку патології передміхурової залози.

Уміст кадмію в організмі людини становить 10–4%. Концентрується кадмій у нирках, печінці та дванадцятипалій кишці. Фізіологічну роль Кадмію вивчено недостатньо. Його виявлено у складі так званого металотіонеїну — білка, для якого характерний високий вміст сульфгідрильних груп і важких металів. Функція тіонеїну полягає у зв'язуванні й транспортуванні важких металів та їх детоксикації. Кадмій може активувати кілька цинкзалежних ферментів — триптофаноксигеназу, ДАЛК-дегідратазу, карбоксипептидазу. Однак ферментів, які б активувалися лише кадмієм, не виявлено.

Сполуки ртуті (гідраргіуму) ще більш токсичні. До організму людини ртуть потрапляє зазвичай потрапляє через легені або травний канал. Сполуки ртуті добре розчиняються в ліпідах, тому легко проникають крізь альвеолярну мембрану, стінку кишечника, плацентарний бар'єр і шкіру. Токсичність ртуті залежить від хімічної форми, в якій він потрапляє до організму. Металічна ртуть у рідкому стані після потрапляння до організму загалом нетоксична і не всмоктується в травному каналі, але пара ртуті дуже добре резорбується в респіраторній системі (до 85–90%). У разі хронічного отруєння ртутю розвивається синдром меркуріалізму з порушеннями діяльності нервової системи і травного каналу, виникненням дерматозів (меркуріалізм шкіри). В Японії описано масове отруєння ртутю населення, що дістало назву «хвороба Мінамата». Для гострого отруєння парою ртуті характерні такі симптоми, як підвищення температури, ядуха, емфізема легенів, ціаноз, а для хронічного отруєння — тремор, дратів-

ливість, ураження зубів і ясен, акродинія, зокрема у дітей. За гострого отруєння неорганічними сполуками ртуті насамперед спостерігаються ерозія слизових глотки й гортані, нудота, блювання, а за хронічного отруєння ці симптоми доповнює протеїнурія. Гостре отруєння органічними сполуками ртуті виявляється у вигляді звуження полів зору, розлади мови і рухів, парестезії. Хронічне отруєння супроводжується симптомами ураження ЦНС, розладами слуху і зору. Токсична доза для людини становить близько 0,4 мг. Летальна доза змінюється залежно від сполуки у межах 150—300 мг. Серед сполук ртуті дуже сильною отрутою є HgCl_2 (смертельна доза 0,3 г).

За норми в організмі людини міститься приблизно 10⁻⁵ % ртуті. Максимальна концентрація ртуті відзначається в нирках і становить 2,7 мкг/г сирової маси. В інших тканинах ця концентрація нижча і становить 0,05—0,30 мкг/г.

Запитання для самоконтролю

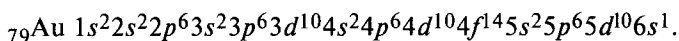
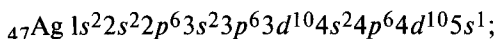
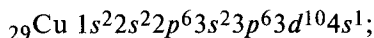
1. Які метали II групи можна добути хімічним методом, а які лише електролізом розтоплених солей?
2. У чому виявляється відмінність хімічних властивостей Берилію від властивостей інших хімічних елементів?
3. Як змінюється хімічна активність у ряду Zn—Cd—Hg ?
4. Як змінюється розчинність і кислотно-основні властивості в ряду гідроксидів s-елементів II групи $\text{Be(OH)}_2—\text{Ba(OH)}_2$?
5. Як взаємодіють цинк і кадмій з розведеною і концентрованою сульфатною (нітратною) кислотою?
6. Як пояснити наявність для ртуті, на відміну від цинку (кадмію), ступенів окиснення Hg(I) і Hg(II) ?
7. Яких заходів перестороги і чому слід дотримувати під час роботи зі ртуттю та сполуками ртуті? Які хімічні реакції використовують для знешкодження залишків розливої ртуті?

РОЗДІЛ 18 ЕЛЕМЕНТИ ПЕРШОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика. До головної підгрупи першої групи періодичної системи хімічних елементів належать лужні метали Літій, Натрій, Калій, Рубідій, Цезій, Францій, а до побічної підгрупи — Купрум (мідь), Аргентум (срібло), Аурум (золото) (підгрупа Купруму).

Атоми лужних металів на останньому енергетичному рівні мають один валентний електрон ns^1 , а внутрішні рівні мають електронну конфігурацію благородного газу. На передостанньому рівні атомів елементів головної підгрупи (крім Літію) перебуває вісім електронів s^2p^6 , а Літій, як елемент другого періоду, має лише два електрони $1s^2$.

На останньому енергетичному рівні атомів елементів побічної підгрупи перебуває також один електрон, але передостанній рівень має вісімнадцять $s^2p^6d^{10}$ електронів:



Відповідно до електронної конфігурації елементи головної підгрупи виявляють ступінь окиснення $1+$, а елементи підгрупи Купруму $1+$, $2+$, $3+$. Отже, всі елементи першої групи — типові метали.

Відмінність у будові електронних оболонок атомів зумовлює відмінність властивостей елементів підгрупи Купруму та їхніх сполук і властивостей лужних металів.

Найхарактерніша ознака лужних металів — їх висока хімічна активність, зокрема в реакціях відновлення.

Елементи побічної підгрупи хімічно малоактивні; активність їх зменшується від Купруму до Ауруму. Вони належать до благородних металів. Другою характерною ознакою елементів підгрупи Купруму є їх висока здатність до утворення координаційних сполук.

Серед елементів головної підгрупи особливе місце посідає Літій, оскільки єдина внутрішня його оболонка має лише два електрони. Внаслідок цього ядро атома літію слабо екрановане, що зумовлює відмінність літію від своїх аналогів. Так, літій має більшу здатність до утворення ковалентних сполук. Солі літію, наприклад карбонати, фосфати, на відміну від солей інших лужних металів, погано розчинні у воді.

§ 130. ЛУЖНІ МЕТАЛИ (s-елементи)

Лужні метали характеризуються подібністю своїх властивостей. У сполуках вони виявляють лише ступінь окиснення $1+$. Більшість їхніх сполук є йонними.

Основні властивості лужних металів подано в табл. 44. Зі збільшенням атомної маси закономірно зростають радіуси атома і йона E^+ . Потенціал йонізації зменшується в ряду $\text{Li}—\text{Fr}$. Найменший потенціал йонізації серед лужних, як і серед інших металів, має францій. Тому за своїми хімічними властивостями він є найактивнішим металом.

Поширення в природі, добування. Натрій і Калій належать до найпоширеніших елементів у природі. Літій, Рубідій і Цезій — рідкісні елементи.

Літій — типовий літофільний елемент. Найважливіші його мінерали — сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ і петаліт $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$.

Натрій переважно трапляється у вигляді розчинних сполук. Найважливіші мінерали його: галіт (кам'яна сіль) NaCl , мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та криоліт Na_3AlF_6 .

Калій здебільшого входить до складу силікатних мінералів на зразок ортоклазу KAlSi_3O_8 , слюди $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$. Серед розчинних мінералів калію найважливіші: сильвін KCl , карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сильвініт

Таблиця 44. Деякі властивості лужних металів

Хімічний елемент	Радіус, нм		Енергія йонізації, В	Густина, г/см ³	Температура, °С		Масова частка в земній корі, %
	атома	йона E ⁺			топлення	кипіння	
Літій	0,155	0,090	5,39	0,534	179	1340	3,2 · 10 ⁻³
Натрій	0,189	0,116	5,14	0,97	97,7	883	2,50
Калій	0,236	0,152	4,34	0,86	63,5	776	2,50
Рубідій	0,248	0,166	4,18	1,53	38,7	713	1,5 · 10 ⁻²
Цезій	0,268	0,181	3,89	1,87	28,45	790	3,7 · 10 ⁻⁴
Францій	0,280	0,194	3,60	—	—	—	—

KCl · NaCl, каїніт KCl · MgSO₄ · 3H₂O. У морській воді Калій і Натрій містяться у співвідношенні 1 : 40.

Рубідій і Цезій власних мінералів не утворюють, а трапляються як домішки до калійних та іноді літєвих мінералів.

Лужні метали літій і натрій добувають електролізом їх розтоплених гідроксидів, хлоридів або легкотопких сумішей хлоридів. Рубідій і цезій добувають відновленням їхніх гідроксидів металічним кальцієм (магнієм) у вакуумі або в атмосфері водню чи благородного газу.

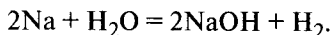
Властивості лужних металів. У вигляді простих речовин літій та його аналоги — це блискучі, сріблясто-білі (цезій — жовто-золотистий) метали. Найважливіші фізичні константи лужних металів наведено у табл. 44. Густина усіх лужних металів невелика; літій, натрій і калій легші за воду. Лужні метали м'які, тому легко ріжуться ножом. У газуватому стані утворюють одно- та двохатомні молекули. Лужні метали належать до хімічно активних речовин.

На повітрі за звичайної температури літій, натрій та калій легко окиснюються і вкриваються плівкою оксидів, пероксидів і карбонатів. Рубідій і цезій окиснюються настільки енергійно, що самозаймаються.

Лужні метали енергійно взаємодіють з галогенами, сіркою, азотом, воднем, вуглецем і багатьма металами.

З азотом вони утворюють *нітриди* складу E₃N. Найлегше, навіть за кімнатної температури, з азотом взаємодіє літій.

З воднем лужні метали утворюють *гідриди* (краще при нагріванні) LiH, KH, RbH, в яких Гідроген є негативним йоном H⁻. Літій та його аналоги досить легко витісняють водень з деяких сполук, наприклад води, амоніаку:

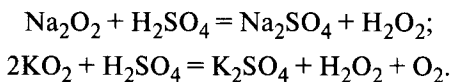


З киснем лужні метали утворюють такі типи сполук: *оксиди* E₂O, *пероксиди* E₂O₂, *надпероксиди* EO₂, *озоніди* EO₃.

Під час згоряння на повітрі або в атмосфері кисню лише літій утворює оксид Li₂O. Натрій окиснюється до пероксиду Na₂O₂, а калій, рубідій і

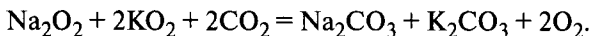
цезій — до надпероксидів KO_2 , RbO_2 , CsO_2 . Крім зазначених вище непрямим методом добувають також пероксиди складу Li_2O_2 , K_2O_2 , Rb_2O_2 і Cs_2O_2 .

Пероксиди E_2O_2 та надпероксиди EO_2 — це тверді термостійкі речовини, забарвлені в жовтий (Na_2O_2 , CsO_2), оранжевий (KO_2) або коричневий колір (RbO_2). Водою і кислотами пероксиди та надпероксиди розкладаються з утворенням H_2O_2 :



Аналогічно з утворенням кисню реагують пероксиди і надпероксиди з карбон(IV) оксидом.

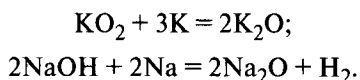
Під час взаємодії суміші Na_2O_2 і KO_2 з певним об'ємом CO_2 утворюється такий самий об'єм кисню:



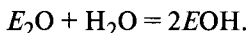
На цій реакції ґрунтується застосування Na_2O_2 і KO_2 для регенерації кисню в ізольованих приміщеннях (підводних човнах, космічних кораблях).

Пероксиди і надпероксиди лужних металів — сильні окисники. Вони реагують з металами, неметалами та органічними речовинами із самозайманням або вибухом. На цьому ґрунтується їх використання як запалів і детонаторів.

Оксиди лужних металів добувають відновленням надпероксидів або гідроксидів відповідним металом:



Це тверді, дуже реакційноздатні речовини, які енергійно реагують з водою, утворюючи *гідроксиди*:



Гідроксиди лужних металів EОН — безбарвні, тверді, легкоплавкі, дуже гігроскопічні речовини. На повітрі, приєднуючи воду і CO_2 , вони розпливаються; EОН розчиняються у воді з сильним теплоутворенням, у водних розчинах EОН дисоціюють майже повністю, тому належать до найсильніших основ — лугів.

Солі лужних металів. Бінарні сполуки та сполуки лужних металів із неорганічними або органічними складними аніонами є солеподібними речовинами. Солі лужних металів — безбарвні кристалічні речовини, які мають здебільшого йонну структуру. Вони важкотопкі, а в розтопленому стані є електролітами. Солі лужних металів добре розчиняються у воді, солі літію за своєю розчинністю, характером гідролізу та хімічною природою подібні до відповідних солей кальцію і магнію. Із солей літію погано роз-

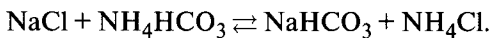
чинними є LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 тощо. Погано розчиняються у воді солі натрію і калію, які містять складні об'ємні аніони, наприклад $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3$, KClO_4 тощо. Їх використовують у якісному аналізі для виявлення йонів Na^+ і K^+ . Розчинність солей рубідію і цезію така сама, як і солей калію.

Для йонів лужних металів E^+ утворення координаційних сполук не характерне. Навіть відомі для них аквакомплекси нестійкі. Тому більшість їхніх солей кристалогідрати не утворюють.

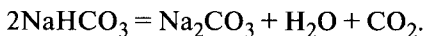
Серед солей лужних металів найбільше значення мають *нітрати, карбонати, галогеніди, сульфати і гідриди*.

Нітрати добувають нейтралізацією нітратної кислоти відповідним лугом. Аналогічно можна добути також солі інших мінеральних кислот. Калій нітрат KNO_3 (калієву селітру) і натрій нітрат NaNO_3 (чилійську селітру) використовують як мінеральні добрива.

До важливих солей належать карбонати лужних металів, зокрема Na_2CO_3 . Натрій карбонат використовують у хімічній, паперовій, харчовій і текстильній промисловості, а також для виробництва мила, скла тощо. Натрій карбонати під технічною назвою «сода» добувають у вигляді Na_2CO_3 (кальцинована сода), кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристалічна сода) та гідрогенкарбонату NaHCO_3 (питна сода). Натрій карбонат Na_2CO_3 добувають за амоніачно-хлоридним методом, в основі якого лежить реакція



Натрій гідрогенкарбонат, на відміну від інших кислих карбонатів, — погано розчинна сіль. Тому цю властивість використовують для відокремлення її. Натрій карбонат добувають під час нагрівання гідрогенкарбонату:

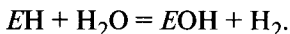


Серед галогенідів найбільше значення має натрій хлорид NaCl . Він трапляється в природі у вигляді величезних родовищ і його використовують як вихідну речовину для виробництва таких важливих продуктів, як металічний натрій, гідроксид натрію, сода, хлор, соляна кислота тощо.

Більшість солей калію застосовують як калійні добрива: KNO_3 , KCl , K_2SO_4 .

Солі рубідію, цезію і францію використовують у медицині.

До солей лужних металів належать також гідриди, тобто сполуки лужних металів з воднем. Гідриди EH — тверді сполуки йонної структури, які містять гідрид-аніон H^- . Після нагрівання або дії води і кислот гідриди розкладаються з виділенням водню:



Гідриди лужних металів — енергійні відновники. Так, LiH застосовують для знімання окалини з металевих виробів після гарячого штампування.

Біологічна функція лужних металів. Сполуки всіх лужних металів містяться в рослинних і тваринних організмах. Сполуки літію входять до складу деяких рослин (тютюн, бурі й червоні водорості) та організму тварин, але біологічну їх функцію ще повністю не з'ясовано. Середній вміст літію (мкг/г) в органах людини значно різняться: у лімфовузлах — 200, легенях — 60, печінці — 7, нерозведеної крові — 6, м'язах — 5, мозку — 4. Літій можна виявити в кістках, кишках, надниркових залозах, різних тканинах. В організмі літій, очевидно, сприяє вивільненню магнію з клітинних депо і гальмує передачу нервового імпульсу, тобто знижує збудливість нервової системи. Є дані про вплив літію на структурні компоненти організму на різних рівнях. Одним з організмівмішеної літію може бути скелет і щитоподібна залоза. В кістковій тканині за тривалої дії літію його концентрація виявляється вищою, ніж в інших органах. Відомо про вплив літію на нейроендокринні процеси, жировий і вуглеводний обмін. Призначення препаратів літію на фоні дефіциту натрію небезпечно для здоров'я, оскільки може зумовити ураження нирок. Крім того, до побічних ефектів терапії препаратами літію належить пригнічення функції щитоподібної залози завдяки блокуванню літєм тиреоїдних гормонів. Під впливом літію зростає поглинання глюкози, синтез глікогену та рівень інсуліну в сироватці крові хворих на діабет, які застосовують препарати літію, але при цьому знижується рівень глюкози та кетонів у сечі. Літій має інсуліноподібний ефект.

У великих концентраціях солі літію шкідливі для людини, а вдихання пилу, що містить літій, може призвести до утворення злоякісних пухлин. Токсична доза для людини — в межах 92—200 мг. Механізм токсичної дії літію залишається недостатньо вивченим. Вважають, що літій впливає на механізми підтримання гомеостазу гатрію, калію, магнію і кальцію. Харчові отруєння літєм спостерігаються досить рідко. Інтоксикація літєм часто має ятрогенну природу (отруєння препаратами літію трапляється в психіатричній практиці). За тривалої дії йонів літію зазвичай розвивається гіперкаліємія і дисбаланс вмісту Na^+/K^+ .

Сполуки натрію містяться в усіх рослинах, особливо багато їх у морській флорі. Йони натрію, так само як і йони калію, дуже важливі для тваринних організмів. Вони беруть участь у проведенні нервових імпульсів по системі нейронів. Нормальний ритм серця підтримується певним співвідношенням йонів натрію і калію. Йони натрію впливають на водний режим організмів. Так, надлишок йонів натрію зумовлює утримання води в організмі. Йони натрію разом з іншими йонами впливають також на осмотичний тиск у клітинах та на діяльність ферментних систем. Натрій розподіляється по всьому організму — крові, м'язах, кістках, внутрішніх органах та шкірі. Близько 40 % натрію міститься в кістковій тканині, здебільшого у позаклітинній рідині. Вміст натрію в тілі дорослої людини становить 0,08 % (55—60 г на 70 кг маси тіла), а добове споживання — близько 4—7 г. Натрій відіграє дуже важливу роль у регуляції осмотичного тиску і водного обміну, у разі порушення яких спостерігаються такі ознаки: спрага, сухість слизових оболонок, набряклість шкіри. Натрій значно впливає також на білковий обмін. Обмін Натрію перебуває під контролем щитоподібної залози. Так, за гіпофункції щитоподібної залози відбувається затримка натрію в тканинах. Тому в шкірі кількість натрію зменшується, а виділення його з організму посилюється. Всередині клітин натрій необхідний для підтримання нейром'язової збудливості та роботи Na^+ , K^+ -насоса, які забезпечують регуляцію клітинного обміну різних метаболітів. Від натрію залежить транспорт амінокислот, цукридів, різних неорганічних та органічних аніонів крізь мембрани клітин.

У разі виключення натрій хлориду з їжі його виділення з організму припиняється на 9-ту добу. Нестача натрій хлориду зумовлює тяжкі розлади, які проявляються як схуднення, слабкість, шкірні висипи, випадіння волосся, проноси, судоми. У робітників гарячих цехів за посиленого виділення натрій хлориду потовими залозами спостеріга-

ються кишкові коліки, судомні скорочення скелетних м'язів, пригнічення центральної нервової системи й розлади кровообігу. Занижений вміст натрію зазвичай трапляється за нейроендокринних порушень, хронічних захворювань нирок і кишок або як наслідок черепно-мозкових травм.

Отруєння сполуками натрію відбувається нечасто і має випадковий характер. Зазвичай токсичність солей натрію визначається токсичністю їх аніонів, таких як нітрит, арсеніт, хромат, флуорид. Токсичність кухонної солі для людини (встановлена за мінімальною летальною дозою) становить 8,2 г/кг маси за перорального введення. Механізм токсичної дії зумовлений насамперед високим осмотичним тиском. Як наслідок спостерігається інтенсивне надходження води з навколишніх тканин, що призводить до їх зневоднення й порушення функцій клітин. Надлишкове надходження йонів Na^+ зумовлює перевантаження відповідних систем гомеостазу та порушення метаболічних процесів. В епітелії травного каналу і ниркових каналцях розвивається запалення, яке нерідко призводить до некрозу тканини.

Постійний надлишок натрію й калію в їжі супроводжується деяким підвищенням рівня інсуліну в крові. Спостерігаються й інші гормональні розлади. Введення великої кількості натрій хлориду спричинює розкладання білків і сильне схуднення. Люди з надлишком вмісту натрію звичайно легко збудливі, вразливі, гіперактивні, у них з'являються спрага й пітливість, збільшується частота сечовипускань. Основними проявами надлишку натрію є стомлення, збудження, неврози, порушення видільної функції нирок та утворення в них каменів, спрага, набряки, гіпертензія, остеопороз.

Особливо важливу роль виконують сполуки калію в рослинах. Калій міститься в усіх рослинах, особливо багато його в плодах. Так, йони калію сприяють фотосинтезу в клітинах рослин і стимулюють проростання зерна.

До організму людини сполуки калію надходять з їжею. Багато калію міститься в молочних продуктах, м'ясі, какао, помідорах, бобових, картоплі, петрушці, абрикосах, родзинках, чорносливі, бананах, дині та чорному чаї. Вважають, що доросла людина споживає за добу 2,2—3 г калію. В організмі дорослої людини міститься 160—180 г калію (близько 0,23 % загальної маси тіла). Калій є основним внутрішньоклітинним катионом. Його концентрація в клітинах на порядок вища, ніж поза клітинами. Вміст йонів калію в міжклітинних рідинах тваринних організмів менший, ніж йонів натрію, а їх співвідношення майже дорівнює співвідношенню цих йонів у морській воді. Головною функцією калію є формування трансмембранного потенціалу і поширення зміни потенціалу по клітинній мембрані завдяки обміну з йонами натрію за градієнтом концентрацій. Разом з натрієм і хлором калій є постійним складовим елементом усіх клітин і тканин. В організмі ці елементи містяться в певному співвідношенні та забезпечують сталість внутрішнього середовища. У вигляді катіона K^+ калій бере участь у підтриманні гомеостазу (йонна рівновага, осмотичний тиск у рідинах організму). Хлориди калію і натрію, як сильні електроліти, беруть участь у генерації та проведенні електричних імпульсів у нервовій і м'язовій тканинах. Отже, калій бере участь у підтриманні електричної активності мозку, функціонуванні нервової тканини, скороченні скелетних і серцевих м'язів. Калій регулює активність таких надзвичайно важливих ферментів, як K^+ -АТФаза, ацетилкіназа, піруватфосфокиназа. До основних функцій калію в організмі належать підтримання сталості складу клітинної і міжклітинної рідини, підтримання кислотно-основної рівноваги, підтримання нервово-м'язової збудливості, участь у нервовій регуляції серцевих скорочень, підтримання водно-сольового балансу, осмотичного тиску, регуляція обміну вуглеводів і білків, підтримання нормального рівня кров'яного тиску, участь у забезпеченні видільної функції нирок. У тваринних організмах йони калію потрібні для нормальної діяльності нервової системи.

Недостатня кількість калію в організмі становить серйозну проблему, оскільки нестача цього елемента впливає на нормальний ритм серцевих скорочень і провокує серцеві

напади. Одним із перших симптомів недостатнього споживання калію є м'язова слабкість. Можуть спостерігатися й інші симптоми — спазми, поверхнєве дихання, втома, нудота, блювання, сплутаність свідомості, прискорене сечовипускання.

Збільшення концентрації йонів калію понад норму в організмах тварин шкідливо впливає на їх життєдіяльність, зокрема внаслідок радіоактивності нукліда $^{40}_{19}\text{K}$. Накопичення калію в крові, гіперкаліємія (за концентрації понад 0,06 %) призводить до тяжких отруєнь, що супроводжуються паралічем скелетних м'язів, а за концентрації калію в крові, що перевищує 0,1 %, настає смерть. Однак тривале постійне вживання із вмістом лікарських препаратів калію може спричинити послаблення скоротливої діяльності серцевого м'яза. Токсична доза для людини становить близько 6 г, а середня летальна доза — 14 г.

У медицині застосовують кілька солей калію як сечогінні та проносні засоби (нітрат, тартрат, ацетат); широко використовують йодид, бромід, перманганат, аспарагінат, оротат, калій хлорид та інші сполуки.

Терапевтичне значення калію пов'язане з його подразливою дією на слизові оболонки та підвищенням тонуусу гладких м'язів (кишки), внаслідок чого його сполуки використовують як проносні засоби. Калій зумовлює розширення судин внутрішніх органів та звуження периферичних судин, що сприяє посиленню сечовиділення. Калій уповільнює ритм серцевих скорочень і бере участь у регулюванні діяльності серця.

Рубідій постійно наявний у тканинах рослин і тварин. У рослинах міститься всього близько $6,4 \cdot 10^{-4}$ % рубідію, а в морських ще менше. Однак рубідій здатний накопичуватися в рослинах, а також у м'язах і м'яких тканинах актиній, гробаків, моллюсків, ракоподібних, голкошкірих та риб. Щодня до організму людини з їжею надходить 1,5—4,0 мг рубідію. Більша частина (близько 40 %) надходить до організму з чаєм і кавою. Так, у чорному чаї міститься близько 100 мг/кг рубідію. Крім того, рубідій може надходити до організму людини з питною водою, зокрема в тих районах, де є гнейси і граніти. Мінімальна щоденна потреба людини в рубідії становить 0,1 мг, а всього в тілі людини міститься близько 1 г рубідію. Транспортні механізми клітин людини і тварин не розрізняють йони рубідію й калію, тому ці йони можуть конкурувати між собою. Після всмоктування рубідій накопичується в головному мозку і скелетній мускулатурі. Загалом рубідій належить до елементів із нез'ясованою біологічною роллю, хоча доросла людина споживає за день близько 1,7 мг рубідію, що, наприклад, значно перевищує споживання йоду, селену, хрому, молібдену та нікелю. У XIX ст. солі рубідію використовували для зміцнення нервової системи, а пізніше — як протиепілептичний та гіпнотичний засіб.

Останнім часом в експериментальній медицині й біології вивчають перспективи застосування солей рубідію для лікування багатьох захворювань нервової і м'язової систем.

За рівнем токсичності рубідій належить до II класу небезпеки. У тварин надходження рубідію з кормом у кількості понад 0,2 г за добу не зумовлює токсичний ефект, тоді як вживання 1 г рубідію значно пригнічує ріст і розвиток, знижує тривалість життя. Небезпеку для здоров'я становить радіоактивний ізотоп ^{87}Rb . Зазвичай на його частку припадає до 28 % загальної кількості рубідію, що надходить в організм.

Сполуки цезію входять до складу організмів тварин, але біологічну функцію їх ще не з'ясовано. Небезпеку для здоров'я становить радіоактивний ізотоп ^{137}Cs , який потрапляє в довкілля внаслідок аварій на ядерних реакторах і який, як аналог калію, надходить в організм людини разом із їжею рослинного і тваринного походження. Деякі рослинні організми, зокрема гриби й ягоди, здатні за аналогією з калієм накопичувати радіоактивний цезій.

§ 131. ПІДГРУПА КУПРУМУ (*d*-елементи)

Елементи підгрупи Купруму мають один електрон на останньому енергетичному *s*-підрівні і десять електронів на *d*-підрівні передостаннього рівня. Оскільки купрум та його аналоги є передостанніми *d*-елементами у періодах, у них має бути на $(n - 1)$ *d*-орбіталах лише по 9 електронів. Проте завдяки стійкості d^{10} -конфігурації енергетично вигідним є перехід одного з *s*-електронів на *d*-орбіталі, що й відбувається в атомах елементів підгрупи Купруму.

У зв'язку з неповною стабілізацією енергетичних рівнів в утворенні хімічних зв'язків крім *s*-електронів можуть брати участь ще два *d*-електрони. Тому купрум та його аналоги виявляють крім ступеня окиснення 1+ також ступені окиснення 2+ і 3+. Для купруму найхарактернішим є ступінь окиснення 2+, для аргентуму 1+, а для ауруму 3+.

Властивості металів підгрупи Купруму наведено в табл. 45. Як випливає з даних таблиці, від купруму до ауруму радіуси атомів змінюються нелінійно. Радіуси атомів ауруму й аргентуму однакові. Це пояснюється зменшенням атомного та йонного радіусів ауруму завдяки лантаноїдному стисненню. Тому нелінійно змінюються також і інші фізичні властивості елементів підгрупи Купруму (див. табл. 45).

Енергія йонізації дещо зменшується в аргентумі і досягає свого максимального значення в ауруму, що зумовлює найменшу хімічну активність та відновну здатність золота порівняно з міддю та сріблом. Набагато менші йонні радіуси купруму, аргентуму й ауруму порівняно з елементами головної підгрупи та високі ступені їх окиснення зумовлюють підвищену здатність до утворення комплексних сполук. Для елементів підгрупи Купруму характерне утворення катіонних і аніонних комплексів.

Поширення в природі, добування. З елементів побічної підгрупи найпоширенішою в земній корі є Купрум, потім Аргентум та Аурум (див. табл. 45).

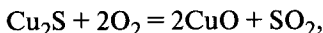
У природі купрум, аурум і аргентум поширені в самородному стані (зокрема, золото) та у вигляді сполук. З природних мінералів купруму найбільше значення мають халькопірит (мідний колчедан) CuFeS_2 , мідний блиск Cu_2S , малахіт $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, азурит $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$. Срібло трапляється як домішка до сульфідних руд таких металів, як Pb, Cu, Zn,

Таблиця 45. Деякі властивості хімічних елементів підгрупи Купруму

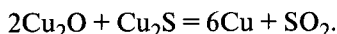
Хімічний елемент	Радіус, нм		Енергія йонізації, В	Густина, г/см ³	Твердість відносно алмазу (10)	Електропровідність (Hg = 1)	Температура, °С		Масова частка у земній корі, %
	атома	йона E ⁺					топлення	кипіння	
Купрум	0,128	0,091	7,72	8,96	3,0	55	1083	2740	$4,7 \cdot 10^{-3}$
Аргентум	0,144	0,129	7,57	10,5	2,7	64	961,5	2277	$7 \cdot 10^{-6}$
Аурум	0,144	0,151	9,22	19,32	2,5	38	1063	2947	$4 \cdot 10^{-7}$

Cd тощо. Золото переважно трапляється в самородному стані у вигляді золотого піску (2—4 г золота на 1 т піску). Для добування міді застосовують пірометалургійний, або гідрометалургійний способи. Перед переробкою мідні руди збагачують флотаційним методом.

Пірометалургійний метод добування міді з сульфідних руд ґрунтується на окисненні Cu_2S до CuO :

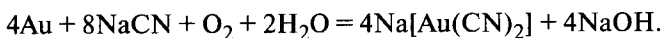


який потім відновлюється до Cu_2O та реагує з надлишком купрумсульфїду:

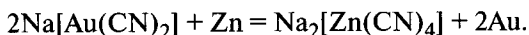


Мідь, що утворюється під час пірометалургійного процесу, містить 95—98 % Cu . Щоб отримати мідь високої чистоти, сиру мідь рафінують електролізом. Анодом при цьому є сира мідь, катодом — чиста мідь, а електролітом — розчин CuSO_4 .

Для вилучення золота із природних сполук його відмивають від пустої породи після її розмелювання. Використовують також розчинення золота в ртуті. Більш ефективним є ціанідний метод, що ґрунтується на розчиненні золота в NaCN завдяки окисненню киснем повітря:



З комплексу золото осаджують цинковим пилом:



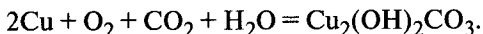
Основну частину срібла добувають пірометалургійною переробкою руд кольорових металів (Cu , Pb , Zn).

Властивості міді, срібла, золота. Мідь, срібло і золото у вільному стані — це метали відповідно червоного, білого і жовтого кольорів. Мідь, срібло й особливо золото мають надзвичайно високу пластичність. Так, із 1 г золота можна витягнути дріт до 3 км завдовжки. Із золота можна виготовити пластинки до 0,0001 мм завтовшки. Метали підгрупи Купруму досить важкі, але відносно м'які, температури топлення їх вищі, ніж лужних металів (див. табл. 45). Мідь та її аналоги мають найбільші серед металів теплої електропровідності, завдяки чому мідь широко застосовують в електротехніці. Срібло і золото як благородні метали переважно використовують у ювелірній справі та у точному приладобудуванні. Завдяки м'якості золото завжди використовують у вигляді стопу з сріблом або міддю.

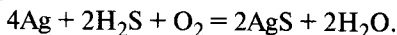
Хімічна активність міді та її аналогів невелика, тому зменшується зі збільшенням порядкового номера елемента.

Найлегше метали підгрупи Купруму реагують з галогенами: мідь взаємодіє за звичайної температури, а срібло і золото — під час нагрівання.

З киснем безпосередньо реагує лише мідь. На повітрі за наявності CO_2 і вологи мідь окиснюється з утворенням купрум гідроксокарбонату:

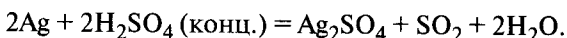
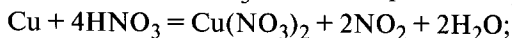


Срібло і золото на повітрі не окиснюються навіть за температури топлення. На повітрі за наявності H_2S срібло і вироби з нього вкриваються чорною плівкою Ag_2S :

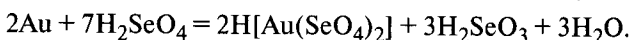


З воднем, азотом і вуглецем мідь та її аналоги не реагують.

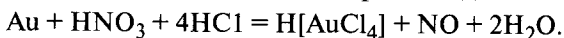
Оскільки метали підгрупи Купруму в ряду напруг стоять після Гідрогену, то в кислотах-неокисниках вони не розчиняються, але розчиняються в кислотах-окисниках. Найлегше розчиняється мідь, найгірше — золото. Мідь і срібло розчиняються в HNO_3 та концентрованій H_2SO_4 :



Золото розчиняється в гарячій концентрованій H_2SeO_4 :



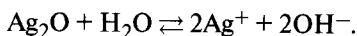
Найкращий розчинник для золота — царська вода:



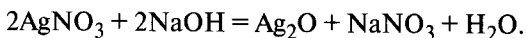
Метали підгрупи міді легко утворюють стопи з багатьма металами. Найважливішими є такі стопи міді: бронза (90 % Cu , 10 % Sn), латунь (60 % Cu , 40 % Zn), мельхіор (68 % Cu , 30 % Ni , 1 % Mn , 1 % Fe), нейзільбер (65 % Cu , 20 % Zn , 15 % Ni), а також стопи для виготовлення монет (95 % Cu , 5 % Al — «мідні» монети та 80 % Cu , 20 % Ni — «срібні» монети).

Оксиди й гідроксиди елементів підгрупи Купруму та їх похідні. Безпосередньо з киснем мідь утворює чорний оксид CuO , а за недостатньої кількості кисню — червоний Cu_2O . Для міді відомий також червоний оксид Cu_2O_3 . Оксиди аргентуму Ag_2O , AgO і Ag_2O_3 мають чорний колір, а оксид ауруму — сіро-фіолетовий Au_2O (темно-зелений AuO і темно-коричневий Au_2O_3 добувають непрямими методами).

У ряду оксидів $E_2\text{O}$ — EO — $E_2\text{O}_3$ зростає кислотна функція; оксиди $E_2\text{O}$ мають оснóвні, а оксиди EO і $E_2\text{O}_3$ — амфотерні властивості. У воді Cu_2O , Ag_2O і Au_2O не розчиняються, але аргентум(I) оксид створює лужне середовище завдяки зворотній реакції



Гідроксиди EOH нестійкі. За спроби добути їх обмінною реакцією з розчинів утворюються нерозчинні Cu_2O і Ag_2O :



Купрум(II) гідроксид — нерозчинна сполука блакитного кольору, яка утворюється у вигляді драглистого осаду під час дії лугів на розчини солей Купруму(II); $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — амфотерний гідроксид, який крім кислот частково розчиняється в концентрованих лугах, краще після нагрівання, з утворенням

гідроксидокупратів(II) синього кольору $Me_2[Cu(OH)_4]$:

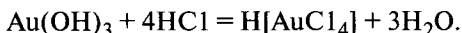


Відомі також гідросокупрати $Sr_2[Cu(OH)_6]$ і $Ba_2[Cu(OH)_6]$.

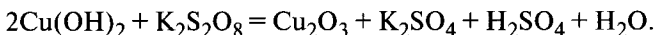
Тривалентні оксиди та гідроксиди характерні лише для ауруму; Au_2O_3 і $Au(OH)_3$ нерозчинні у воді амфотерні сполуки, в яких переважають кислотні функції. Гідроксид $Au(OH)_3$ добре розчиняється в лугах з утворенням гідроксидоауратів (III):



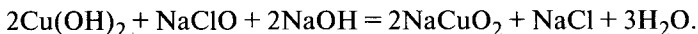
Взаємодія $Au(OH)_3$ з кислотами також зумовлює утворення комплексних сполук:



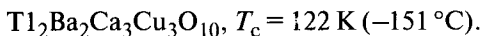
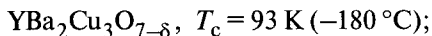
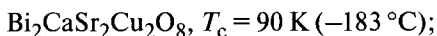
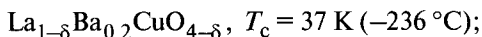
Купрум(III) оксид добувають, діючи сильними окисниками на $Cu(OH)_2$:



Оскільки Cu_2O_3 має кислотні властивості та утворює оксидокупрати складу $Me'CuO_2$, то їх добувають дією сильних окисників на $Cu(OH)_2$ у лужному середовищі:



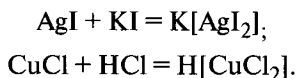
Добуто також оксидокупрати(II) лужноземельних Me''_2CuO_3 ($Me'' = Ca, Sr$) та рідкісноземельних елементів Ln_2CuO_4 ($Ln = La - Gd$). Серед оксидокупратів(II, III) найбільше значення мають сполуки $La_{1,8}Ba_{0,2}CuO_{4-\delta}$ і $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ та інші, на прикладі яких у 1986—1987 рр. було відкрито новий клас високотемпературних надпровідників. Для цих сполук температури переходу в надпровідниковий стан T_c (T_c — значення температури, нижче якої зникає електричний опір матеріалу, тобто $R = 0$) мають найвищі значення серед усіх відомих раніше надпровідників:



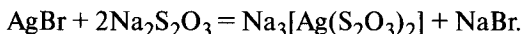
Солі купруму, аргентуму й ауруму. До найхарактерніших солей купруму, аргентуму й ауруму належать галогенідні сполуки (хлориди, броміди, фториди) та солі кисневмісних кислот (нітрати, сульфати, карбонати). Як уже зазначалося, у своїх сполуках купрум, аргентум і аурум, як найбільш стійкі, виявляють різні ступені окиснення, відповідно 2+, 1+ та 3+.

Ступінь окиснення $1+$ характерний для сполук аргентуму. Купрум і аурум виявляють ступінь окиснення $1+$ зрідка, а відповідні сполуки їх нестійкі, зокрема у водних розчинах. Йони E^+ , які мають електронну конфігурацію d^{10} , діаманітні, безбарвні й характеризуються підвищеною здатністю до комплексоутворення, утворюючи катіонні та аніонні комплекси. Для купруму(I) та його аналогів характерні координаційні числа 2, іноді 4, для Ag^+ може становити 6. Утворення комплексів стабілізують йони Cu^+ і Au^+ .

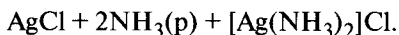
Більшість солей купруму(I) та його аналогів (хлориди, броміди, йодиди, ціаніди, тіоціанати, сульфіді тощо) погано розчиняються у воді. Серед солей кисневмісних кислот стійкі лише похідні аргентуму, розчинні у воді $AgNO_3$, $AgClO_4$ і погано розчинні Ag_2SO_4 і Ag_2CO_3 . Найбільше значення має $AgNO_3$ як вихідна сполука для добування всіх інших сполук аргентуму. Майже нерозчинні у воді та кислотах $AgCl$, $AgBr$, AgI , $CuCl$, CuI . Галогеніди добре розчиняються в розчинах, що містять надлишок галогенід-йонів, тобто у кислотах або галогенідах лужних металів:



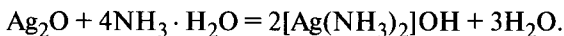
Галогеніди аргентуму розчиняються також у розчинах тіосульфату натрію:



Хоча для йонів E^+ аквакомплекси не характерні, їх амінокомплекси $[E(NH_3)_2]^+$ є досить стійкими сполуками. Саме тому галогеніди купруму(I) та аргентуму(I), крім AgI , добре розчиняються в розчині амоніаку:

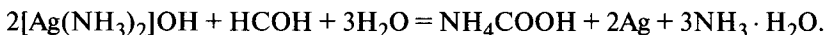


Аналогічно з утворенням амінокомплексів розчиняються в $NH_3 \cdot H_2O$ оксиди E_2O :



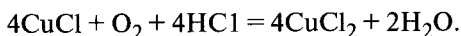
Комплексні гідроксиди $[E(NH_3)_2]OH$ значно стійкіші, ніж EOH , і за силою наближаються до лугів.

Сполуки аргентуму(I) мають сильно виражені окисні властивості: можуть відновлюватися навіть такими слабкими органічними відновниками, як органічні альдегіди: формальдегід $HCOH$, глюкоза $C_6H_{12}O_6$ тощо. Під час відновлення формальдегідом амоніачного розчину Ag_2O крім порошку металічного срібла може утворюватися компактний шар металу:

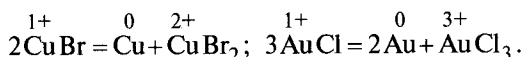


Цей процес називають *реакцією срібного дзеркала* і використовують для покриття скла шаром металічного срібла (дзеркала, термоси тощо).

Більшість сполук купруму(I) та ауруму(I) нестійкі, тому легко окиснюються навіть киснем повітря з утворенням стійких ступенів окиснення $2+$ $3+$
Cu і Au:



Для сполук купруму та ауруму характерні реакції диспропорціонування:

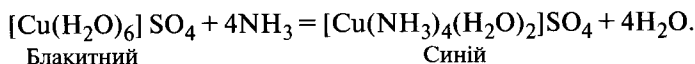


Усі сполуки Купруму та його аналогів за дії світла та нагрівання розкладаються.

Світлочутливість галогенідів аргентуму використовують у фотографічних процесах.

Для сполук купруму характерний ступінь окиснення $2+$. Більшість солей купруму(II) розчинні у воді. До розчинних належать солі сильних кислот, які зазвичай виділяються з розчину у вигляді кристалогідратів: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (синій); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (синій); $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (блакитний). Кристалогідрати купруму(II) та їх розчини мають синє або блакитне забарвлення, зумовлене кольором аквайонів $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

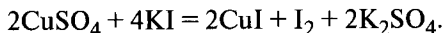
Для купруму(II) характерне також утворення амоніачних комплексів з інтенсивним синім забарвленням:



Утворенням стійкого амоніачного комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ пояснюється розчинення $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у водних розчинах амоніаку.

Координаційне число купруму(II) може дорівнювати 4 (плоский квадрат) або 6 (викривлений октаедр). Для йонів Cu^{2+} , як і для йонів Cu^+ , відомі катіонні та аніонні комплекси.

Під час дії на сіль купруму(II) йодид-йонів відбувається окисно-відновна реакція



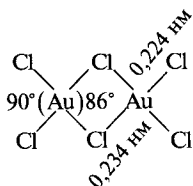
Досить сильним окисником є купрум(II) також відносно ціанід- і тіоціанат-йонів:



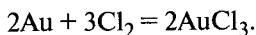
Із солей купруму(II) найбільше значення має купрум сульфат, або мідний купорос, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який використовують для добування мінеральних барвників, для боротьби зі шкідниками й хворобами рослин, як вихідну речовину для добування металічної міді та її сполук.

Як уже зазначалося, ступінь окиснення $3+$ стійкий лише для ауруму. Комплекси, утворені йонами Au^{3+} , мають квадратну конфігурацію.

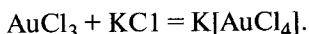
Прості сполуки ауруму(III) — оранжевий AuF_3 , червоний AuCl_3 , темно-коричневий AuBr_3 , чорний Au_2S_3 мають підвищену акцепторну здатність. Саме тому тригалогеніди Ауруму мають димерну будову:



Найважливішою сполукою ауруму(III) є AuCl_3 — вихідна речовина для добування всіх інших сполук ауруму. Аурум трихлорид добувають за безпосередньої взаємодії порошку золота із надлишком хлору за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$:



За наявності вільних галогенід-йонів тригалогеніди ауруму легко утворюють комплексні аніони $[\text{AuCl}_4]^-$:



Солі купруму(III) та аргентуму(III) трапляються лише у вигляді флуоропохідних, наприклад синього $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, жовтого $\text{K}[\text{AgF}_4]$. Сполуки купруму(III) та аргентуму(III) — сильні окисники.

Біологічна функція і токсичність сполук елементів підгрупи Купруму. Усі розчинні солі купруму, аргентуму та ауруму отруйні. Проте купрум є життєво важливим біоелементом, який входить до складу багатьох вітамінів, гормонів, ферментів, дихальних пігментів, бере участь у процесах обміну речовин, у тканинному диханні тощо. Купрум має велике значення для підтримання нормальної структури кісток, хрящів, сухожилків, еластичності стінок кровоносних судин, легневих альвеол, шкіри. Він входить до складу мієлінових оболонок нервів. Дія купруму на вуглеводний обмін виявляється завдяки прискоренню процесів окиснення глюкози, гальмування розкладання глікогену в печінці. Купрум входить до складу багатьох найважливіших ферментів, таких як цитохромоксидаза, тирозиназа, аскорбіназа тощо. Крім того, купрум входить до складу системи антиоксидантного захисту організму як кофактор ферменту супероксиддисмутази, яка бере участь у нейтралізації вільних радикалів кисню. Цей біоелемент підвищує стійкість організму проти деяких інфекцій, зв'язує мікробні токсини та підсилює дію антибіотиків. Купрум має виражену протизапальну властивість, пом'якшує прояви аутоімунних захворювань, наприклад, ревматоїдного артрити, сприяє синтезу гемоглобіну. Його нестача призводить до розвитку анемії, а надлишок зумовлює переродження печінки та може спричинити тяжкі захворювання, зокрема, хворобу Вільсона. Токсична доза для людини становить понад 250 мг.

У медицині застосовують купрум сульфат як протимікробний і припікальний засіб. Для сполук купруму характерні фунгіцидні властивості. Препарати різних солей купруму використовують зовнішньо для промивань і спринцювань, у вигляді мазей при запальних процесах слизових оболонок, у фізіотерапії. Купрум у поєднанні з ферумом застосовують під час лікування дітей з гіпохромною анемією.

Питання про фізіологічну роль аргентуму вивчено недостатньо. Аргентум належить до потенційно-токсичних та до потенційно-канцерогенних елементів. Токсична доза для людини становить 60 мг.

Відомо, що в організмі аргентум утворює сполуки з білками, може блокувати тіолові групи ферментних систем та пригнічувати тканинне дихання. У плазмі крові Аргентум зв'язується з глобулінами, альбумінами і фібриногеном. За тривалого контактування з аргентумом цей елемент може накопичуватися в печінці, нирках, шкірі та слизових оболонках. Встановлено, що лейкоцити можуть фагоцитувати аргентум і доставляти його до осередків запалення.

Йони аргентуму мають бактерицидну дію навіть у невеликих концентраціях. Так, у кількості 10^{-7} г/л Ag(I) стерилізує питну воду. Високу бактерицидність мають також деякі комплекси аргентуму, наприклад $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. Тому їх розчини та посріблені марлі й бинти застосовують при лікуванні гнійних ран та інфекційних хвороб.

В організмі дорослої людини міститься близько 10 мг Ауруму, половина якого сконцентрована в кістках. Розподіл ауруму в організмі залежить від розчинності його сполук. Колоїдні сполуки здебільшого накопичуються в печінці, тоді як розчинні — в нирках. Механізм дії сполук ауруму до кінця ще не з'ясовано, але відомо, що аурум може входити до складу металопротеїдів, взаємодіяти з протеазами, які гідролізують колаген, так само, як і з еластазами та іншими активними компонентами сполучної тканини. Аурум може залучатися в процеси зв'язування гормонів у тканинах. Аурум належить до потенційно-токсичних (імунотоксичних) елементів. Металічне золото майже не всмоктується, даних про його токсичність немає. Незважаючи на це, у деяких власників золотих ювелірних прикрас розвивається контактний дерматит. Водночас деякі солі ауруму мають токсичну дію, подібну до дії ртуті.

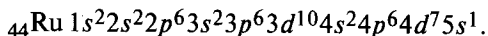
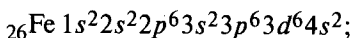
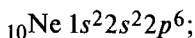
У давнину золото використовували для приготування медичних препаратів. Наявна широка інформація про використання золота з терапевтичною метою в Китаї. Хуан Куан зі Східної Династії у 81 р. до н. е. писав: «... безсмертні ковтають золото та перли для того, щоб насолоджуватися вічним життям на небесах і на землі». Ге Хонг (281—341 рр. до н. е.) писав, що золото «приборкує тіло людини, тому вона може насолоджуватися вічним життям». Використання золота в медичних цілях називають *хризотерапією*. У XX ст. було встановлено, що використання сполук ауруму сприяє лікуванню артритів, зокрема, медикаменти із сполук ауруму дуже ефективні при лікуванні ревматоїдного артрити та інших захворювань суглобів.

Запитання для самоконтролю

1. Які лужні метали (*s*-елементи) утворюють власні мінерали у земній корі?
2. Як реагують лужні метали (Li—Cs) з киснем, азотом і воднем?
3. Які бінарні сполуки утворюють лужні метали з киснем? Як добути їх пероксид E_2O_2 ?
4. Яка біологічна роль йонів калію?
5. Враховуючи електронну конфігурацію $(n-1)d^{10}ns^1$ для *d*-елементів I групи (Cu, Ag, Au) поясніть можливість реалізації ступенів окиснення окрім 1+, також 2+ і 3+.
6. В яких простих кислотах розчиняються золото і мідь?
7. Вироби з міді під час зберігання на повітрі зеленіють, а вироби із срібла — чорніють. Поясніть, чому.
8. У чому можна розчинити осаді AgBr і AgI , які є основою фоточутливих матеріалів?

Загальна характеристика. До головної підгрупи восьмої групи періодичної системи належать благородні, або інертні, елементи — Гелій, Неон, Аргон, Криптон, Ксенон, Радон, а до побічної підгрупи — Ферум, Кобальт, Нікель, Рутеній, Родій, Паладій, Осмій, Іридій, Платина.

Атоми елементів восьмої групи характеризуються різною будовою зовнішнього і передостаннього енергетичних рівнів, наприклад:



Елементи головної підгрупи мають дуже стійкі ns^2 (Гелій) та ns^2np^6 зовнішні енергетичні рівні, що зумовлює малу активність їх у хімічних реакціях. Тому їх спочатку назвали інертними, помістивши у «нульову» групу періодичної системи, де мають міститися елементи з «нульовою» валентністю. Нині добуто сполуки благородних елементів, тому доцільно розглядати їх як елементи головної підгрупи восьмої групи.

Елементи побічної підгрупи на зовнішньому енергетичному рівні містять два (Ферум, Кобальт, Нікель, Осмій, Іридій), один (Рутеній, Родій, Платина), нуль (Паладій) електронів і мають незавершений передостанній енергетичний рівень. Ферум і Кобальт у більшості своїх сполук виявляють ступені окиснення 2+, 3+, Нікель 2+, Рутеній 4+, Родій 3+, Паладій 2+, Осмій 8+, Іридій 3+, 4+, Платина 4+.

Оскільки метали побічної підгрупи характеризуються різною хімічною активністю, їх поділяють на метали родини заліза (залізо, кобальт, нікель) та платинові метали (рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платина). Серед платинових металів спостерігається подібність властивостей по вертикалі. Так, рутеній подібний до осмію, родій — до іридію, паладій — до платини. Тому платинові метали ще поділяють на діади: Ru—Os, Rh—Ir, Pd—Pt.

§ 132. БЛАГОРОДНІ ГАЗИ (*sp*-елементи)

Загальна характеристика. До благородних газів (інертних) належать: гелій He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe і радон Rn. Благородні газу було відкрито наприкінці XIX ст. (1892—1898 рр.) англійським хіміком В. Рамсеєм. Радіоактивний радон відкрив Е. Резерфорд у 1900 р. Гелій спочатку (1868 р.) було виявлено на Сонці під час дослідження його спектро-

грами і тому його назвали на честь Сонця (грец. Геліос). Пізніше (1895 р.) В. Рамсей виявив гелій у мінералі клевеїті, а потім у повітрі.

Благородні гази входять до складу земної атмосфери, де їх об'ємна частка становить, %: Ar — $93 \cdot 10^{-2}$; Ne — $1,8 \cdot 10^{-4}$; He — $5 \cdot 10^{-4}$; Kr — 10^{-4} ; Xe — $8 \cdot 10^{-6}$, Rn — $6 \cdot 10^{-18}$.

Благородні гази мають на останньому енергетичному рівні атомів по вісім електронів s^2p^6 , а гелій, як елемент першого періоду, — лише два електрони $1s^2$. Наявність стійкої електронної конфігурації s^2 і s^2p^6 зумовлює високі енергії іонізації благородних газів (табл. 46). Наприклад, енергія іонізації гелію і неону перевищує 20 еВ. Хімічна активність благородних газів дуже низька, тому їх розміщували в окремій «нульовій» групі періодичної системи. Нині відомо багато сполук благородних газів, в яких вони виявляють ступені окиснення 2+, 4+, 6+ і навіть 8+.

Відповідно до електронної конфігурації атомів благородних газів їхні молекули одноатомні.

Благородні гази — безбарвні речовини з дуже низькими температурами топлення і кипіння. Завдяки невеликому розміру атома та незначній здатності до поляризації гелій має найнижчу температуру кипіння ($t_{\text{кип}} = -269$ °C), а температура топлення гелію наближається до абсолютного нуля.

Зі збільшенням розмірів атомів та здатності їх до утворення міжмолекулярних зв'язків температури топлення і кипіння благородних газів зростають (див. табл. 46), досягаючи в радону відповідно -71 °C і -62 °C. Гелій у рідкому стані перебуває у двох алотропних видозмінах: гелій I і гелій II. За температури, нижчої ніж $270,988$ °C, існує гелій II, який характеризується надплинністю і високою теплопровідністю. Від гелію до радону зростає розчинність благородних газів у воді та інших розчинниках. Радон і ксенон належать до добре розчинних газів (в 1 л води розчиняється 500 мл радону). Деякі природні води містять радон у невеликих концентраціях (радонові води). В ряду He—Rn зростає також здатність до утворення молекулярних сполук. Так, аргон, криптон і ксенон утворюють гідрати на зразок включення Ar · 6H₂O, Kr · 6H₂O і Xe · 6H₂O. Це кристалічні речовини, які відповідно розкладаються за температури -43 , -28 і 4 °C.

Таблиця 46. Деякі властивості благородних газів

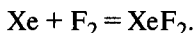
Порядковий номер	Хімічний елемент	Радіус атома, нм	Енергія іонізації, еВ	Температура, °C		Масова частка в земній корі, %
				топлення	кипіння	
2	Гелій	0,122	24,58	-272	-269	$8 \cdot 10^{-7}$
10	Неон	0,160	21,56	-249	-246	$5 \cdot 10^{-7}$
18	Аргон	0,192	15,76	-189	-186	$35 \cdot 10^{-5}$
36	Криптон	0,198	13,99	-157	-153	$19 \cdot 10^{-9}$
54	Ксенон	0,218	12,13	-112	-108	$29 \cdot 10^{-10}$
86	Радон	0,214	10,75	-71	-62	$4 \cdot 10^{-17}$

Благородні гази досить широко застосовують у різних галузях. Гелій як найлегший із благородних газів використовують для наповнення аеростатів, неон і аргон — в електротехнічній промисловості для наповнення звичайних ламп розжарювання, ксенон — для наповнення ламп спеціального призначення. Аргоном і неоном наповнюють електричні трубки, що світяться синім (аргон) або червоним (неон) світлом. Аргон у великих кількостях використовують для створення інертної атмосфери під час добування рідкісних металів (титану і хрому), надчистої сталі (вільної від шлакових вкраплень), різного типу стопів (наприклад, магнієвих). Радон у вигляді радонових вод застосовують у медицині.

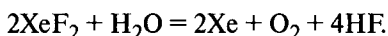
Хімічні сполуки благородних газів. Ще зовсім недавно вважали, що благородні гази завдяки стійкості електронної конфігурації останнього енергетичного рівня і високих потенціалів йонізації нездатні утворювати хімічні сполуки. Однак величина енергії йонізації Кг, особливо Хе і Rn, дещо менша (див. табл. 46), ніж багатьох неметалів, зокрема нітрогену ($I = 14,5$ еВ), оксигену ($I = 13,6$ еВ), хлору ($I = 13,1$ еВ), для яких відомо багато хімічних сполук.

Уперше здатність благородних газів до утворення хімічних сполук було виявлено в 1962 р., коли Н. Бартлет довів, що ксенон взаємодіє з платини гексафлуоридом PtF_6 навіть за кімнатної температури з утворенням кристалічної речовини $XePtF_6$. Пізніше було встановлено, що ксенон, криптон і радон здатні безпосередньо взаємодіяти із флуором. Найлегше утворює флуориди ксенон і радон, гірше — криптон.

Після нагрівання ксенону і флуору добувають *ксенон дифлуорид*:



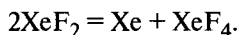
Це безбарвна кристалічна речовина з температурою топлення $t_{\text{топ}} = 140$ °С. Молекула ксенон дифлуориду лінійна: F—Xe—F. Він здатний розчинятися у воді, де поступово гідролізує:



Значно краще XeF_2 гідролізує в лужному середовищі. Дифлуорид ксенону сильний окисник. Так, він окиснює Ag (I) до Ag (II), Co (II) до Co (III), Mn (II) до Mn (VII), наприклад:

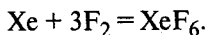


При нагріванні XeF_2 диспропорціонує:

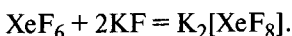
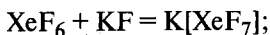


Ксенон тетрафлуорид XeF_4 можна добути під час нагрівання суміші простих речовин за температури 400 °С; XeF_4 — безбарвна кристалічна речовина, топиться за температури 114 °С без розкладання. Молекула XeF_4 має плоску квадратну будову. При дії води на XeF_4 утворюється ксенон гідроксид $Xe(OH)_4$. Відомий оксофлуорид(IV) ксенону складу $XeOF_2$. Усі похідні Хе(IV) — сильні окисники.

Під час нагрівання суміші ксенону і флуору до 200—250 °С під тиском, що у 50 разів перевищує нормальний, утворюється ксенон гексафлуорид

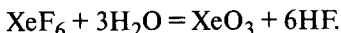


Ксенон гексафлуорид — безбарвна кристалічна речовина, $t_{\text{топ}} = 48\text{ }^\circ\text{C}$; XeF_6 має кислотні властивості, взаємодіє з флуоридами лужних металів з утворенням координаційних солей:



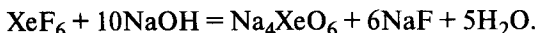
При дії вологи повітря XeF_6 гідролізує з утворенням XeOF_4 . Ксенон оксотетрафлуорид — безбарвна рідина, $t_{\text{топ}} = -28\text{ }^\circ\text{C}$.

Унаслідок гідролізу XeF_6 утворюється ксенон(VI) оксид XeO_3 :

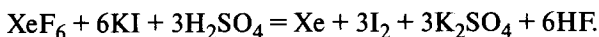


Ксенон(VI) оксид дуже нестійка біла тверда речовина, яка розкладається з вибухом; XeO_3 має кислотні властивості. При розчиненні у воді XeO_3 утворює ксенонатні(VI) кислоти, склад яких відповідає таким формулам: H_4XeO_5 , H_2XeO_4 і H_6XeO_6 .

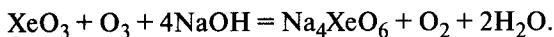
Солі H_4XeO_5 , які називають ксенонатами(VI), добувають дією лугів на XeF_6 :



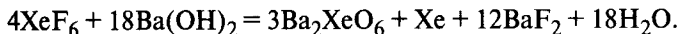
Ксенонат(VI) натрію утворює кристалогідрат $\text{Na}_4\text{XeO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Відомі також ксенонати аргентуму і барію. Похідні Xe(VI) — сильні окисники, наприклад:



При дії озону на сполуки Xe(VI) можна добути похідні Xe(VIII) — ксенонати (перксенонати):

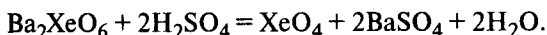


Перксенонати утворюються також унаслідок реакції диспропорціонування сполук Xe(VI) , наприклад:



Солі ксенонової кислоти $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — стійкі сполуки, які у воді не розчиняються.

Із барій ксенонату можна добути ксенон(VIII) оксид:



Це дуже нестійка сполука, яка вибухає навіть за температури 0 °С. Ксенон(VIII) оксид за звичайних умов — газ, що має кислотні властивості.

Дифлуорид кріптону KrF_2 добувають при дії електричного розряду на суміш газів.

Отже, благородні гази здатні утворювати з флуором і киснем хімічні сполуки. Проте вони вивчені ще недостатньо. Флуориди ксенону застосовують як флуоруючі агенти та енергійні окисники, зокрема в ракетному паливі. Тверді флуориди ксенону і радону використовують для зберігання і використання благородних газів.

§ 133. РОДИНА ФЕРУМУ (*d*-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До родини Феруму належать Ферум Fe, Кобальт Co і Нікель Ni. У природі залізо найпоширеніше (масова частка 4,65 %), на кобальт і нікель припадає відповідно $1,8 \cdot 10^{-3}$ та $5,8 \cdot 10^{-3}$ %. Природні ферум, кобальт і нікель відповідно мають чотири, один ($^{59}_{27}Co$) та п'ять ізотопів, з яких найбільш поширені $^{56}_{26}Fe$ (91,68 %), $^{58}_{28}Ni$ (67,76 %) та $^{60}_{28}Ni$ (26,16 %).

За поширенням у природі залізо серед металів посідає друге місце (після алюмінію). Ферум входить до складу багатьох мінералів, що утворюють залізні руди, наприклад бурі (основний мінерал — лимоніт $HFeO_2 \cdot nH_2O$), червоні (основний мінерал — гематит Fe_2O_3) і магнітні (основний мінерал — магнетит Fe_3O_4) залізняка, сидеритові руди (основний мінерал — сидерит $FeCO_3$), пірит FeS_2 тощо. Залізні руди зазвичай містять домішки деяких металів (Mn, Cr, Ni, Ti, V, Co) та неметалів (переважно S, P). У земній корі іноді трапляється самородне залізо космічного і земного походження. Сполуки феруму містяться в природних і мінеральних водах, входять до складу організмів тварин і людини.

Чисті кобальтові руди в природі трапляються рідко. Кобальт міститься у деяких мідних, нікелевих, залізних і поліметалічних рудах. Сполуки кобальту містяться в рослинних і тваринних організмах, у морській воді та мінеральних джерелах.

Нікель — досить поширений у природі елемент, трапляється у вигляді сульфідів та арсенідів. Найбільше його міститься у сульфідних мідно-нікелевих рудах. У природі кобальт і нікель часто залягають разом у вигляді мінералів на зразок *ES*, *EAs₂*, *EAsS*.

Основним промисловим способом добування заліза є виробництво його у вигляді стопів з вуглецем (чавуни, вуглецеві сталі) та деякими металами (ферростої). Чавуни добувають з руди під час доменного, а сталі — мартенівського, конвертерного або електроплавильного процесів. Виплавляння заліза полягає у відновленні його оксидів у спеціальних вертикальних печах — домнах. Нині великого значення набуває прямий метод відновлення заліза із його оксидів вуглецем, карбон(II) оксидом та іншими відновниками. Чисте залізо добувають електролізом водних розчинів солей феруму(II) або термічним розкладанням у вакуумі пентакарбонілферуму $Fe(CO)_5$.

Кобальт утворюється як побічний продукт під час переробки сульфідних та арсенідних руд інших металів. Вихідні руди збагачують (збільшують вміст кобальту), випалюють і після досить складного очищення від інших металів отримують сполуку Co_3O_4 , яку відновлюють H_2 , CO , Al) до металу. Для рафінування кобальту застосовують електролітичне його виділення з сульфатного розчину.

Нікель переважно добувають із мідно-нікелевих сульфідних руд. За однією із схем переробки руду випалюють, отримують оксид NiO , який відновлюють в електричних дугових печах. Чорновий нікель потім піддають електролітичному рафінуванню. Високочистий нікель добувають розкладанням $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Виділені із сполук у дрібнодисперсному стані металічні залізо, кобальт і нікель характеризуються пірофорними властивостями, тобто самозаймаються на повітрі за звичайної температури.

У вигляді простих компактних речовин залізо, кобальт і нікель — сріблясто-білі метали. Кобальт і нікель стійкі проти дії кисню повітря, залізо окиснюється досить повільно, але за наявності вологи значно швидше. Метали родини заліза характеризуються близькими значеннями густини й температур топлення та кипіння (табл. 47). Усі метали мають певні пластичність, ковкість, тягучість, тому з них можна виготовляти тонкі листи. Фізичні властивості металів залежать від їх чистоти. Всі вони феромагнітні, тобто притягуються магнітом і намагнічуються.

Залізо — основний метал чорної металургії та сучасної промисловості. Найбільше використовують залізо у вигляді вуглецевих і легованих іншими елементами сталей і стопів. На основі заліза виготовляють корозієстійкі, неіржавіючі, жаростійкі, електротехнічні та конструкційні стопи.

Переважну кількість добутого кобальту витрачають на добування спеціальних стопів і сталей. Стопи кобальту використовують як жаростійкі, жароміцні та стійкі проти дії дуже агресивних середовищ матеріали. Радіоактивний нуклід $^{60}_{27}\text{Co}$ застосовують у медицині для боротьби із злоякісними пухлинами («кобальтова гармата»).

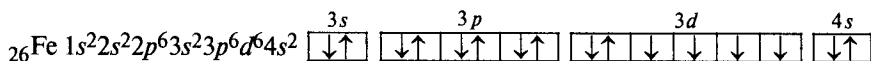
Нікель використовують для отримання стопів із залізом, хромом, міддю, цинком та іншими металами, а також для нікелювання (захисне покриття на залізі та сталі). Значна кількість нікелю витрачається на виготовлення лужних акумуляторів.

Хімічні властивості елементів родини Феруму. Атоми елементів родини Феруму містять на зовнішньому енергетичному рівні по два електрони, а

Таблиця 47. Деякі властивості металів родини Феруму

Хімічний елемент	Щільність, г/см^3	Температура, $^{\circ}\text{C}$		Радіус, нм	
		топлення	кипіння	атома	йона E^{2+}
Ферум	7,87	1539	3200	0,126	0,092
Кобальт	8,90	1494	2960	0,125	0,089
Нікол	8,90	1455	2900	0,124	0,083

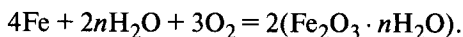
на передостанньому — по чотирнадцять (Ферум), п'ятнадцять (Кобальт) і шістнадцять (Нікель), наприклад:



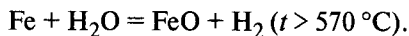
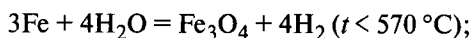
В утворенні хімічних зв'язків беруть участь 3d- і 4s-електрони атомів елементів родини Феруму, виявляючи у сполуках різні ступені окиснення. За звичайних умов найстійкішими є солі феруму зі ступенем окиснення 3+, солі Fe(II) нестійкі, тому легко окиснюються. Для простих солей кобальту характерний ступінь окиснення 2+, а для координаційних 3+. Найстійкішими сполуками нікелю є сполуки, в яких нікель має ступінь окиснення 2+; похідні Ni(III) нестійкі й досить легко переходять у сполуки Ni(II). Для металів родини Феруму добуто також сполуки з іншими ступенями окиснення: Fe(0), Fe(IV), Fe(VI), Co(0), Ni(0), Ni(IV), які відносно малостійкі. Більшість із них має значно менше практичне значення, ніж похідні E(II) і E(III). Метали родини Феруму утворюють велику кількість координаційних сполук, в яких координаційні числа дорівнюють 6 і 4.

Залізо, кобальт і нікель належать до металів середньої активності. В електрохімічному ряду напруг вони стоять до гідрогену; їх хімічна активність у ряду Fe—Co—Ni зменшується.

У компактному стані хімічно чисті залізо, кобальт і нікель досить стійкі проти дії атмосферних факторів. Проте звичайне залізо, що містить різні домішки, під дією вологи, карбон(IV) оксиду та кисню повітря зазнає корозії (іржавіння):



Залізо, яке є найактивнішим серед металів родини Феруму, при сильному нагріванні реагує з водяною парою, витісняючи водень:

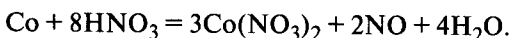


Метали родини Феруму під час взаємодії з розведеними кислотами-неокисниками утворюють солі, в яких виявляють ступінь окиснення 2+. Взаємодія заліза на холоді з розбавленою нітратною кислотою зумовлює утворення ферум(II) нітрату, а Нітроген кислоти, залежно від її концентрації, може відновлюватися до N₂, N₂O, NO, наприклад:



Концентрована нітратна й сульфатна кислоти залізо, кобальт і нікель пасивують завдяки утворенню на їхній поверхні тонкої оксидної плівки. Кислоти середньої концентрації розчиняють їх з утворенням сполук Fe(III),

Co(II) і Ni(II), наприклад:



Залізо, кобальт і нікель з лугами не взаємодіють.

За звичайних умов метали родини Феруму не реагують із такими типовими неметалами, як галогени, сірка, кисень тощо. Після нагрівання хімічна активність їх збільшується, особливо коли вони перебувають у подрібненому стані.

Для елементів родини Феруму відомі *галогеніди* FeHal_3 (крім FeI_3), CoF_3 , CoHal_2 , NiHal_2 , FeHal_2 . Це добре розчинні у воді солі, які виділяються з розчину у вигляді кристалогідратів, наприклад: $\text{ECl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Cl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{EF}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{EI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тощо.

Із сіркою метали родини Феруму утворюють чорні *сульфіди ES*, які у воді майже нерозчинні; FeS розчиняється в розведених мінеральних кислотах, а CoS і NiS — лише в кислотах-окисниках. Залізо, кобальт і нікель утворюють також *дисульфід* ES_2 , серед яких найважливішим є мінерал пірит FeS_2 .

З азотом метали утворюють *нітриди* складу Fe_4N , Fe_2N , Co_2N , Ni_3N . За звичайних умов — це тверді речовини, які належать до твердих розчинів.

Усі три метали родини Феруму (зокрема у подрібненому стані та за підвищених температур) вбирають значну кількість водню, не утворюючи сполуки певного складу. Непрямим методом можна добути полімерні *гідриди* $(\text{EH}_2)_n$ та EH і EH_3 .

Залізо, нікель і кобальт з вуглецем утворюють *карбіди* E_3C . Вивчення умов утворення й властивостей карбідів феруму має велике значення для розуміння структури, складу і властивостей стопів заліза з вуглецем. Стопи заліза з вуглецем, що містять 0,3—1,9 % C, називають *сталями*, 1,9—4,0 % C — *чавунами*, менш як 0,3 % C — *м'якою сталлю* (м'яке залізо). На властивості сталі впливає її термічна обробка, яка зумовлює вторинні зміни у стопах. Так, повільне охолодження (відпуск) сприяє її пом'якшенню; у разі швидкого охолодження (гартування) сталь стає твердішою, набуваючи деякої крихкості. Фізико-хімічні властивості стопів заліза з вуглецем значною мірою залежать від добавок легуючих компонентів (Cr, Ni, Mn, Co, Ti, W, Mo, Cu, Bi, V, Ta тощо).

У дрібнодисперсному стані метали родини Феруму виявляють високу хімічну активність до певних сполук. Зокрема, вони утворюють сполуки з карбон(II) оксидом — *карбоніли*, в яких метали мають нульовий ступінь окиснення. За звичайних умов пентакарбонілферум $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — жовта рідина, яка кипить за температури 103 °C, тетракарбонілнікель $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — безбарвна рідина, яка кипить за температури 43 °C, бістetraкарбонілкобальт $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ — оранжеві кристали, які розкладаються за температури 60 °C. Після нагрівання карбоніли розкладаються на метал і CO. Це використовують для добування металів високої чистоти. Легкість утворення $\text{Ni}(\text{CO})_4$

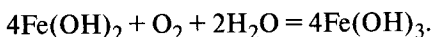
порівняно з карбонілом кобальту застосовують для розділення нікелю й кобальту.

Оксиди, гідроксиди $E(II)$ та їх похідні. Бінарні кисневі сполуки на зразок EO утворюються під час розкладання оксалатів відповідних металів. Крім того, FeO утворюється внаслідок нагрівання Fe_2O_3 в атмосфері H_2 або CO ; оксиди CoO і NiO добувають розкладанням карбонатів в інертній атмосфері.

Оксиди — чорний FeO , сіро-зелений CoO та зелений NiO — у воді не розчинні, але добре розчинні у мінеральних кислотах, виявляючи основні властивості.

Відповідні оксидам EO **гідроксиди $E(OH)_2$** утворюються за дії на розчини солей лугів. Це об'ємні осаді блідо-зеленого $Fe(OH)_2$, рожево-червоного (або синього) $Co(OH)_2$ та зеленого $Ni(OH)_2$ кольору. Гідроксид $Co(OH)_2$ існує у вигляді двох видозмін — синьої і рожево-червоної. Якщо до розчину солі Кобальту(II) додати на холоді розчин лугу, то спочатку утворюється синій осад $Co(OH)_2$, який поступово (швидше у разі нагрівання) переходить у рожево-червоний.

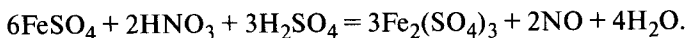
Усі гідроксиди майже у воді нерозчинні, взаємодіють з кислотами, виявляючи основні властивості. Гідроксид $Ni(OH)_2$ на повітрі не змінюється, $Co(OH)_2$ дуже повільно окиснюється киснем повітря, а $Fe(OH)_2$ досить швидко перетворюється в буро-червоний $Fe(OH)_3$:



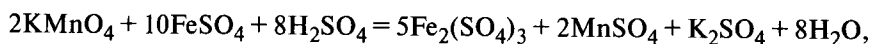
Під час взаємодії металів, оксидів EO та гідроксидів $E(OH)_2$ із розбавленими кислотами в розчині утворюються солі гідратованих іонів: блакитних $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, рожево-червоних $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ та яскраво-зелених $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. У такі самі кольори забарвлені кристалогідрати солей безбарвних аніонів. Безводні солі мають різне забарвлення: солі феруму(II) — білі, зелено-жовті, червоно-коричневі, чорні; солі кобальту(II) — здебільшого сині, можуть бути червонуваті, зелені, чорні; солі нікелю(II) — жовті, коричневі, чорні.

Солі сильних кислот феруму(II) та його аналогів добре розчиняються у воді й кристалізуються з розчину у вигляді кристалогідратів: $Me''(NO_3)_2 \times 6H_2O$; $Me''(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $Me''Cl_2 \cdot 6H_2O$; $Me''SO_4 \cdot 7H_2O$; $(NH_4)_2SO_4 \times FeSO_4 \cdot 6H_2O$ тощо. До погано розчинних у воді належать солі слабких і середньої сили кислот — карбонати, ціаніди, силікати, сульфіді, флуориди, фосфати тощо.

Прості солі феруму(II) досить легко окиснюються до сполук феруму(III) киснем повітря та різними окисниками як у розчині, так і в кристалічному стані. При цьому окиснення відбувається в нейтральному, лужному і навіть кислому середовищах, наприклад:



Завдяки здатності солей феруму(II) легко окиснюватися, їх широко використовують як відновники. В аналітичній хімії взаємодію між солями феруму(II) і калій перманганатом, що відбувається в кислому середовищі за рівнянням



використовують для кількісного визначення в розчині феруму(II).

Прості солі кобальту(II) за звичайних умов досить стійкі, але в слабко-лужному середовищі під дією окисників (навіть кисню повітря) можуть окиснюватися з утворенням координаційних сполук кобальту(III).

У ряду Fe—Co—Ni зменшується здатність металів утворювати сполуки зі ступенем окиснення 3+. Тому солі нікелю(II), на відміну від солей феруму(II) та кобальту(II), досить стійкі проти дії різних окисників.

Солі металів родини Феруму можуть утворювати координаційні сполуки — катіонні, аніонні, електронейтральні, в яких йони E^{2+} координують навколо себе, крім води, молекули амоніаку, різні йони (Hal^- , CN^- , NCS^-) тощо.

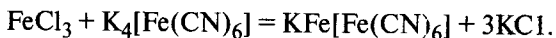
Більшість безводних солей феруму, кобальту і нікелю приєднує шість молекул амоніаку, утворюючи *катіонні комплекси* $[\text{E}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ і $[\text{E}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Амоніакати є стійкими в твердому стані та в насичених розчинах амоніаку. В розведених розчинах вони більше (Fe) чи менше (Co, Ni) розкладаються з виділенням гідроксидів відповідних металів:



За наявності окисників амоніакати феруму(II) і кобальту(II) окиснюються: $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ у $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Для феруму відомі *аніонні комплекси*, в яких йони Fe^{2+} координують ціанід-, тіоціанат- та галогенід-йони: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_4[\text{FeF}_6]$; $\text{Me}_2[\text{FeCl}_4]$; $\text{Me}'_2[\text{Fe}(\text{NCS})_4]$ тощо.

Порівняно з простими солями феруму(II) сіль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ стійка проти дії кисню повітря, кислот і лугів. В аналітичній хімії її використовують для якісного виявлення йонів Fe^{3+} , за наявності яких утворюється погано розчинна у воді сіль синього кольору складу $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Сіль $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ називають *берлінська блакить (лазур)* і її використовують як фарбу.

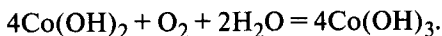
Кобальт(II) і нікель(II), крім зазначених вище катіонних амоніакатів, утворюють аніонні координаційні сполуки. Для кобальту відомі сполуки $\text{Me}'_2[\text{CoHal}_4]$, $\text{Me}'_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ синього або фіалкового кольору. Реакцію утворення синього тіоціанатного комплексу $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (за наявності неводних розчинників) використовують для якісного виявлення і

фотометричного визначення кобальту(II) в розчині. Добуто також ціанідні комплекси складу $Me'_4[Co(CN)_6]$. Для нікелю відомі аніонні комплекси складу $Me'_2[Ni(CN)_4]$; $Me_2[NiCl_4]$; $Me'_4[Ni(NCS)_6]$; $Me'_2[NiBr_4]$; $Me'_4[NiHal_6]$ тощо. Аніонні координаційні сполуки кобальту(II) і нікелю(II) у водному розчині малостійкі, тому за властивостями подібні до подвійних солей.

Для нікелю(II) відома нейтральна координаційна сполука з диметилгліоксимом H_2Dm . Сполука $Ni(HDm)_2$ має яскраво-червоний колір і утворюється в лужному середовищі. Вона не розчинна у воді, тому її використовують для кількісного та якісного визначення йонів Ni^{2+} в розчині.

Оксиди, гідроксиди E(III) та їх похідні. З оксидів металів родини феруму E_2O_3 за звичайних умов стійкий лише буро-червоний Fe_2O_3 , який утворюється після нагрівання ферум(III) гідроксиду або залізного порошку до температури 200 °С. Оксид Fe_2O_3 у воді нерозчинний, взаємодіє з кислотами й концентрованими лугами, виявляючи амфотерні властивості. Завдяки високій стійкості проти дії різних хімічних реагентів та яскравому забарвленню Fe_2O_3 використовують як мінеральну фарбу, що має технічні назви «вохра», «мумія», «залізний сурик».

Відповідні оксидам E_2O_3 гідроксиди $E(OH)_3$ добувають для всіх елементів родини Феруму окисненням гідроксидів $E(OH)_2$. На відміну від $Fe(OH)_2$, кобальт(II) гідроксид окиснюється киснем повітря досить повільно до коричнево-бурого $Co(OH)_3$:



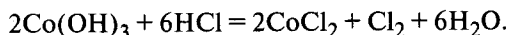
Окиснення $Co(OH)_2$ киснем повітря та іншими окисниками значно легше відбувається в слабколужному середовищі. Чорний гідроксид $Ni(OH)_3$ утворюється під час взаємодії $Ni(OH)_2$ із сильними окисниками в сильнолужному середовищі:



Ферум(III) гідроксид добувають також при дії лугів на розчини солей феруму(III) у вигляді бурого осаду $Fe(OH)_3$ (точніше, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$).

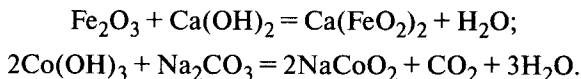
Гідроксиди $E(OH)_3$ у воді нерозчинні, взаємодіють з кислотами, а за певних умов — з лугами. Під час взаємодії з лугами утворюються *гексагідроксоферати(III)* $Me'_3[Fe(OH)_6]$ та *гексагідроксокобальтати(III)* $Me'_3[Co(OH)_6]$. Гідроксиди $E(OH)_3$ виявляють значно меншу основну функцію, ніж гідроксиди $E(OH)_2$.

Гідроксиди $Co(OH)_3$ і $Ni(OH)_3$ під час взаємодії з кислотами за звичайних умов утворюють солі, що містять йони $[E(H_2O)_6]^{2+}$, виявляючи при цьому окисні властивості, наприклад:



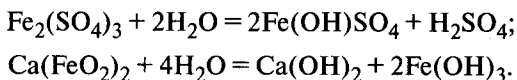
Унаслідок взаємодії ферум(III) гідроксиду з кислотами утворюються солі, які містять гідратовані блідо-фіалкові йони $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Солі сильних кислот і феруму(III) добре розчинні у воді, тому з кислих розчинів кристалізуються у вигляді кристалогідратів: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Добуто також кристалогідрати подвійних солей ферум(III) — $\text{Me}'\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (галуни). Відомі також безводні солі FeF_3 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ тощо. Утворення криваво-червоного тіоціанату феруму(III) використовують в аналітичній хімії для виявлення в розчині йонів Fe^{3+} .

Виявляючи амфотерні властивості, Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Co}(\text{OH})_3$ при стопленні з лугами або карбонатами лужних металів утворюють відповідні *ферати(III)* (*ферити*) й *кобальтати(III)* (*кобальтити*), в яких метал входить до складу аніонів:



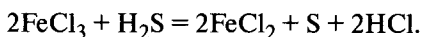
Бінарні сполуки металів з киснем Fe_3O_4 (магнетит) і Co_3O_4 містять метали різних ступенів окиснення і є солями: метаферит феруму(II) — $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$, метакобальтит кобальту(II) — $\text{Co}(\text{CoO}_2)_2$. Магнетит і ферити складу $\text{Me}(\text{FeO}_2)_2$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Cu}$) феромагнітні. Їх використовують у радіолокації, електроакустиці, у комп'ютерах, в електротехніці (у виробництві магнітних плівок). Із феритів виготовляють постійні магніти та елементи пам'яті для ЕОМ тощо.

Усі солі феруму(III) у водному розчині гідролізують з утворенням основних солей або ферум(III) гідроксиду, наприклад:



Унаслідок гідролізу простих солей феруму(III) їх розчини набувають бурого забарвлення.

Солі феруму(III) за наявності відновників виявляють властивості окисників, відновлюючись до солей феруму(II), наприклад:



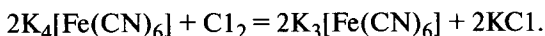
Тому із розчинів солей феруму(III) осадити Fe_2S_3 не вдається.

Ступінь окиснення $3+$ для простих солей кобальту й нікелю не є характерним. За певних умов добуто сполуки $2\text{CoF}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; CoCl_3 ; NiF_3 тощо. За звичайних умов усі вони малостійкі, легко перетворюються на сполуки $E(\text{II})$.

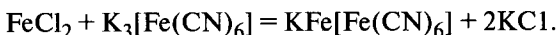
Ферум(III), кобальт(III) і нікель(III) утворюють координаційні сполуки, серед яких найбільше похідних кобальту і дуже мало нікелю. Ферум утворює катіонні та аніонні комплекси, кобальт — катіонні, аніонні та електронейтральні, нікель — лише аніонні. Порівняно з простими солями

координаційні солі феруму(III) й кобальту(III) в розчині майже не гідролізують і дуже повільно відновлюються до сполук зі ступенем окиснення 2+.

Усі метали родини Феруму утворюють координаційні флуориди $Me'_3[FeF_6]$; $K_3[CoF_6]$; $K_3[NiF_6]$, а ферум — ще й *хлориди* $Me'[FeCl_4]$. Відомі також *амоніакати* $[Fe(NH_3)_6]Hal_3$; $[Co(NH_3)_6]Hal_3$; *тіоціанати* $Me'_3[Fe(NCS)_6]$, а також *ціаніди* $Me'_3[Fe(CN)_6]$; $K_3[Co(CN)_6]$. Серед ціанідів феруму найбільше практичне значення має калій гексаціанідоферат(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ (*червона кров'яна сіль*), який утворюється під час взаємодії солей феруму(III) з надлишком калій ціаніду або під час окиснення калій гексаціанідоферату(II) (*жовтої кров'яної солі*) хлором:

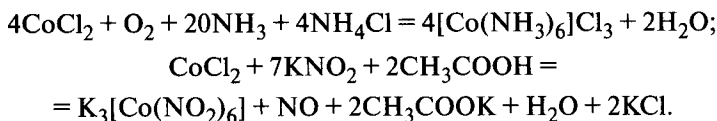


Червона кров'яна сіль за наявності йонів Fe^{2+} утворює нерозчинну у воді темно-синю сіль $KFe[Fe(CN)_6]$ (турнбулева синь):



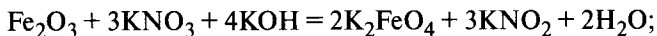
Цю реакцію використовують в аналітичній хімії для якісного виявлення йонів Fe^{2+} в розчині.

Координаційні сполуки кобальту(III) утворюються під час окиснення солей кобальту(II) в слабколужному, а іноді й у слабкокислому середовищах різними окисниками і навіть киснем повітря, наприклад:



Для Co(III) відомо багато сполук, до координаційної сфери яких входять різні ліганди: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$; $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ тощо. Сполуки кобальту(III) мають різне забарвлення: солі, що містять йони $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — жовті, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6Cl]^{2+}$ — червоні, $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ — зелені або фіалкові. Солі кобальту мають практичне застосування. Зокрема, утворення погано розчинних у воді солей $Me_3[Co(NO_2)_6]$ ($Me = K^+$, Cs^+ , NH_4^+ , Pt^+ , Ag^+) використовують для відокремлення калію від інших катіонів та для кількісного визначення його.

Сполуки феруму(VI). Із похідних елементів родини Феруму інших ступенів окиснення ніж 2+ та 3+ найбільше цікаві сполуки феруму(VI). Оксид FeO_3 та його гідрат H_2FeO_4 не добуто, але їх солі (*ферати*) утворюються під час стоплення похідних феруму(II) і феруму(III) з окисниками в сильнолужному середовищі, наприклад:



Ферати — кристалічні речовини переважно червоного кольору. Похідні лужних металів і кальцію розчинні у воді, а стронцію і барію — нерозчинні. У розчинах після нагрівання більшість фератів розкладається з виділенням кисню:



Усі ферати — сильні окисники, тому в кислих розчинах вони відновлюються до солей Феруму(III):



Біологічна функція і токсична дія сполук елементів родини Феруму. В організмі дорослої людини міститься близько 4 г феруму; майже 57 % цієї кількості входить до складу гемоглобіну. Вважають, що оптимальна інтенсивність надходження феруму становить 10—20 мг за добу. Дефіцит феруму може розвинутися, якщо надходження цього елемента до організму становитиме менше ніж 1 мг за добу. Основною функцією феруму в організмі є перенесення кисню та участь в окисних процесах (за наявності ферум-вмісних ферментів). Ферум входить до складу гемоглобіну, міоглобіну, цитохромів. Багато його міститься в клітинах мозку. Ферум відіграє важливу роль у процесах виділення енергії, у ферментативних реакціях, у забезпеченні імунних функцій та метаболізму холестерину. Насичення клітин і тканин ферумом відбувається за допомогою білка трансферину, здатного переносити йони Fe^{3+} . Лігандні комплекси феруму стабілізують генном, але в йонізованому стані можуть бути індукторами пероксидного окиснення ліпідів, спричинювати ушкодження ДНК та провокувати загибель клітини. Дефіцит, так само як і надлишок, феруму негативно впливають на здоров'я людини. Причинами зниженого вмісту феруму в організмі буває його недостатнє надходження з їжею, розлади метаболізму, порушення всмоктування в травному каналі. Випадки, пов'язані з відносним чи абсолютним дефіцитом феруму, можуть виникати у разі збільшеної потреби організму в цьому біоеlementі, зокрема під час вагітності, лактації, росту й розвитку. Крім того, причиною дефіциту феруму можуть бути гострі й хронічні крововтрати. У свою чергу, нестача феруму є однією з найпоширеніших причин виникнення анемії, значних кровотеч, ослаблення організму, порушення нервово-психічних функцій та зниження інтелекту в дітей. Недостатня кількість феруму в організмі людини призводить до розвитку неокрів'я (анемії). При лікуванні цієї хвороби, як і інших зумовлених дефіцитом феруму, рекомендують приймати різні препарати, що містять сполуки феруму.

Відсутність необхідної кількості сполук феруму(II) в ґрунті сповільнює синтез хлорофілу та деяких вітамінів. Тому сполуки феруму(II), зокрема сіль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, використовують у сільському господарстві як мікродобриво. При деяких спадкових і хронічних захворюваннях та надлишкового надходження ззовні ферум може накопичуватися в організмі (сидероз). Люди з надлишковим вмістом феруму потерпають від фізичної слабкості, втрачають масу, частіше хворіють. Позбутися надлишку феруму часто набагато складніше, ніж усунути його дефіцит. Поріг токсичності для сполук феруму в перерахунку на метал для людини становить близько 0,2 г за добу, а середня летальна доза — 7—35 г.

Кобальт, як і ферум, відіграє важливу роль у розвитку життя на Землі. В людському організмі сполуки кобальту беруть участь у процесі кровотворення, синтезі гемоглобіну. Кобальт входить до складу антианемічного і стимулювального рідт вітаміну V_{12} ($C_{63}H_{90}O_{14}N_{14}PCo$), який містить 4,35 % кобальту, бере активну участь у ферментативних процесах та утворенні гормонів щитоподібної залози, пригнічує обмін йоду, сприяє виділенню води нирками. Кобальт підвищує засвоєння феруму і синтез гемоглобіну, е

потужним стимулятором еритропоезу. В разі відсутності або недостатньої кількості сполук кобальту в їжі у тварин розвиваються ознаки анемії. Тому сполуки кобальту використовують у сільському господарстві як мікродобрива та як добавки до кормів під час відгодівлі тварин. Процес кровотворення в організмах людини і тварин може відбуватися лише за нормальної взаємодії трьох біоелементів — кобальту, купруму і феруму. Однак механізм впливу кобальту на гемопоез не з'ясовано. Відомо, що після введення кобальту в кістковий мозок збільшується утворення молодих еритроцитів і гемоглобину.

Незважаючи на те що надлишкове надходження кобальту до організму трапляється досить рідко, цей процес супроводжується різними порушеннями здоров'я. Пиїл, що містить сполуки кобальту, у разі потрапляння в легені здатний спричинювати набряк і легеневі кровотечі. Підвищена кількість кобальту в організмі може спостерігатися за надлишкового впливання вітаміну В₁₂. Солі кобальту іноді використовують під час виробництва деяких сортів пива, що в ряді випадків призводить до розвитку у споживачів «кобальтової» кардіопатії.

Летальна доза кобальту для тварин становить 25—30 мг/кг. Найвищу токсичність для людини мають розчинні солі: кобальту хлорид, кобальту карбонат і металічний кобальт. Токсична доза для людини становить близько 0,5 г.

Вітамін В₁₂, який містить кобальт (ціанокобаламін), — один із поширених вітамінів, що застосовують з лікувальною метою, наприклад для лікування анемії, зумовлених токсичними й лікарськими речовинами, апластичних у дітей, також для лікування захворювань нервової системи та шкірних хвороб. Крім свого впливу на процеси кровотворення, він ефективно діє на обмін речовин, насамперед на синтез білків, здатний відновлювати —S—S групи, які беруть участь у процесах блокування та утилізації токсичних елементів. Кобальт хлорид у вигляді 20 %-го розчину використовують під час лікування гіпертонічної хвороби. Радіоактивні ізотопи кобальту застосовують у радіоізотопній діагностиці та для променевої терапії (⁶⁰Co).

Сполуки нікелю входять до складу тваринних організмів, але біологічну роль цього елемента ще не зовсім з'ясовано. Вважають, що нікель впливає на ферментативні процеси, окиснення аскорбінової кислоти, прискорює перехід сульфгідрильних груп у дисульфідні. Нікель може пригнічувати дію адреналіну і знижувати артеріальний тиск. У плазмі крові нікель міститься переважно в зв'язаному з білками стані. Депонується нікель у підшлунковій і щитоподібній залозах.

Надлишкове надходження до організму нікелю може спричинити депігментацію шкіри (вітіліго) і контактний дерматит та системну гіперчутливість відносно нікелю. Токсична доза для людини становить близько 50 мг.

§ 134. РОДИНА ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ (d-елементи)

Добування, фізичні властивості, застосування. До платинових металів належать рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платина. У природі вони малопоширені й розсіяні, їх масова частка в земній корі становить, %: 5 · 10⁻⁷ (Ru), 10⁻⁷ (Rh), 1,3 · 10⁻⁶ (Pd), 5 · 10⁻⁶ (Os), 10⁻⁷ (Ir), 10⁻⁶ (Pt). Природні рутеній та осмій мають по сім стабільних ізотопів, паладій і платина — по шість, іридій — два, родій — один. Найбільше поширені з них ¹⁰²/₄₄Ru (31,61 %), ¹⁰³/₄₅Rh (100 %), ¹⁰⁵/₄₆Pd (22,23 %), ¹⁰⁶/₄₆Pd (27,33 %), ¹⁰⁸/₄₆Pd (26,71 %), ¹⁸⁹/₇₆Os (16,1 %), ¹⁹⁰/₇₆Os (26,4 %), ¹⁹²/₇₆Os (41,2 %), ¹⁹¹/₇₇Ir (38,5 %), ¹⁹³/₇₇Ir (61,5 %), ¹⁹⁴/₇₈Pt (32,9 %), ¹⁹⁵/₇₈Pt (33,8 %).

У природі платинові метали трапляються у вільному (самородному) стані та у вигляді сполук з арсеном, сульфуром, стибієм. Важливим джерелом сполук платинових металів є сульфідні платиновмісні поліметалічні мідно-нікелеві руди, в яких платинові метали зазвичай трапляються разом.

Виділяють і розділяють платинові метали складною комплексною переробкою руд самородних родовищ та відходів мідно-нікелевого сульфідного виробництва.

У компактному стані платинові метали — сріблясто-білі блискучі метали, які за зовнішнім виглядом нагадують срібло, але відрізняються від нього відтінками. У високодисперсному стані ці метали є чорними порошками («чернь»), які добувають електролітичним відновленням їхніх сполук.

Родій, паладій, іридій та платина кристалізуються в гранецентрованій кубічній ґратці, осмій і рутеній — у гексагональній щільній ґратці.

За густиною платинові метали поділяють на легкі (рутеній, родій, паладій) та важкі (осмій, іридій, платина) (табл. 48). Всі вони характеризуються високими температурами топлення і досить значною електропровідністю. Платинові метали, за деяким винятком, досить пластичні, добре куються і витягуються.

Платинові метали мають практичне застосування. Так, завдяки блиску і стійкості проти дії різних хімічних реагентів їх використовують для нанесення захисного й декоративного покриття на поверхню інших металів: родій наносять на срібні ювелірні вироби, паладій — на годинникові корпуси тощо. З платини та її сполук з іридієм, родієм, рутенієм, паладієм виготовляють високотемпературні термопари, електроди, лабораторний посуд, тиглі, корозієстійку апаратуру, медичні інструменти. Стоп осмію з рутенієм та іридієм використовують для добування надтвердих і некордуючих сполук, з яких виготовляють точні вимірвальні прилади. У високодисперсному стані («чернь») платинові метали використовують як каталізатори.

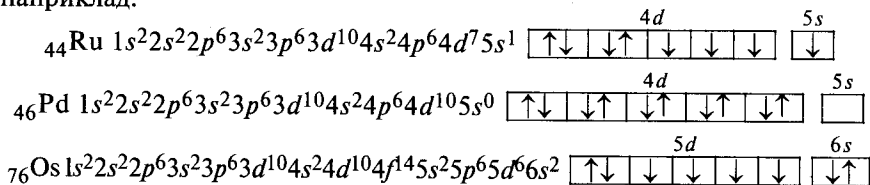
Хімічні властивості. Атоми платинових металів на останньому й передостанньому енергетичних рівнях містять різну кількість електронів,

Таблиця 48. Деякі властивості платинових металів

Елемент	Густина, г/см ³	Температура топлення, °С	Радіус, нм*			
			атома	йона E ²⁺	йона E ³⁺	йона E ⁴⁺
Рутеній	12,37	2250	0,134		0,082	0,076
Родій	12,41	1963	0,134		0,081	0,074
Паладій	12,02	1554	0,137	0,100	0,090	0,076
Осмій	22,61	3030	0,135			0,077
Іридій	22,65	2447	0,135		0,082	0,077
Платина	21,46	1772	0,138	0,094		0,071

*Радіуси йонів Eⁿ⁺ наведені для координаційного числа 6.

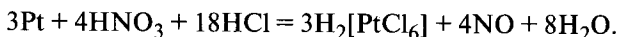
наприклад:



Валентними електронами є: для рутенію — $4d^7 5s^1$, родію — $4d^8 5s^1$, паладію — $4d^{10} 5s^0$, осмію — $5d^6 6s^2$, іридію — $5d^7 6s^2$, платини — $5d^9 6s^1$.

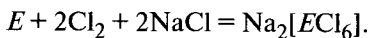
У хімічних сполуках платинові метали можуть виявляти змінні ступені окиснення*, але найстабільнішими для деяких елементів є такі: 2+ (Паладій, Платина), 3+ (Родій, Іридій), 4+ (Платина, Іридій), 6+ (Рутеній, Осмій), 8+ (Осмій, Рутеній). Платинові метали є добрими комплексоутворювачами, де вони утворюють велику кількість координаційних сполук, в яких координаційні числа дорівнюють 4 і 6.

Платинові метали малоактивні. В електрохімічному ряду стандартних електродних потенціалів всі платиноїди розміщені після водню. В компактному стані всі метали, крім паладію, платини й осмію, стійкі відносно кислот-окисників та їх сумішей. Паладій досить легко розчиняється в концентрованих нітратній і гарячій сульфатній кислотах з утворенням відповідних солей $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ і PdSO_4 . Найкращим розчинником платини є царська вода; при цьому утворюється розчинна у воді *гексахлоридоплатинатна кислота* $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:



У царській воді розчиняються також паладій та осмій. Крім того, осмій окиснюється концентрованою нітратною кислотою до OsO_4 .

Рутеній та осмій можна перевести в розчинні сполуки під час стоплення з лугами за наявності сильних окисників, а родій та іридій — під час хлорування в лужних розчинах за наявності натрій хлориду:



У процесі окиснення рутенію й осмію утворюються похідні зі ступенем окиснення 6+, а родію та іридію 4+.

За звичайних умов компактні платинові метали стійкі проти дії атмосферних факторів та не взаємодіють з типовими неметалами. У вигляді порошоків вони виявляють дещо вищу реакційну здатність. При нагріванні їх хімічна активність зростає.

З галогенами, зокрема з флуором, платинові метали утворюють *галогеніди*: PdF_2 , PtF_4 , RhF_3 , IrF_3 , RuF_6 , OsF_8 ; гірше вони взаємодіють з іншими галогенами — PtCl_2 , RhCl_3 , RhBr_3 , RuCl_3 , OsCl_4 тощо.

*Ru: 3+, 4+, 6+, 8+, іоніди 1+, 2+, 5+, 7+; Rh: 3+, іоніди 1+, 2+, 4+, 6+; Pd: 2+, іоніди 4+; Os: 4+, 6+, 8+, іоніди 1+, 2+, 3+, 5+, 7+; Ir: 3+, 4+, іоніди 1+, 2+, 5+, 6+; Pt: 2+, 4+, іоніди 1+, 3+, 5+, 6+.

Із сіркою платинові метали утворюють *сульфіди ES* (Pd, Pt), E_2S_3 (Rh, Ir), ES_2 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), ES_4 (Os). Всі сульфіді погано розчинні у воді та мінеральних кислотах.

Платинові метали взаємодіють з фосфором, арсеном, стибієм, силіцієм, бором, селеном, телуrom. З азотом вони не взаємодіють, а вуглець розчиняється в них без утворення стійких сполук.

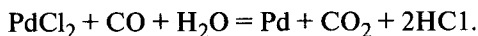
Деякі платинові метали вбирають газуваті кисень і водень без утворення певних сполук. Найкраще поглинає водень паладій: за кімнатної температури в одному об'ємі металу розчиняється близько 800 об'ємів водню. Платина краще, ніж інші метали, вбирає кисень: один об'єм металу розчиняє до 100 об'ємів кисню.

Сполуки платинових металів з киснем та їх похідні. Найлегше з киснем взаємодіє осмій, порошок якого поступово окиснюється на повітрі до OsO_4 . Після нагрівання до $500\text{ }^\circ\text{C}$ рутеній з киснем утворює оксид RuO_2 ; за температури $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ в струмені кисню інші платинові метали утворюють оксиди — PdO , Rh_2O_3 , IrO_2 , PtO_2 . З водою безпосередньо оксиди платинових металів не взаємодіють. За хімічним характером вони належать до амфотерних або з вищими ступенями окислення — до кислотних оксидів. Відповідні оксидам гідроксиди можна добути при дії лугів на солі.

Сполуки зі ступенем окиснення $2+$ характерні для паладію і платини. Чорні оксиди EO та відповідні їм *гідроксиди* — коричнюватий $Pd(OH)_2$ і чорний $Pt(OH)_2$ — виявляють амфотерні властивості з переважанням основних у $Pd(OH)_2$ і кислотних — у $Pt(OH)_2$. Свіжоосаджений $Pd(OH)_2$ легко розчиняється в кислотах і гірше в лугах, тоді як $Pt(OH)_2$ у розбавлених кислотах майже не розчиняється. Платина(II) гідроксид досить легко окиснюється киснем повітря з утворенням платина(IV) гідроксиду.

Паладій утворює прості солі — $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, $PdSO_4 \times 2H_2O$, забарвлені в жовтий або коричнюватий кольори, а також катіонні, аніонні та електронейтральні координаційні сполуки — $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, $Na_2[PdCl_4]$, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Для платини більш характерне утворення координаційних аніонних сполук: $K_2[PtCl_4]$, $H_2[Pt(CN)_4]$ тощо.

За звичайних умов прості солі паладію в розчині досить легко відновлюються до металу різними відновниками, наприклад:

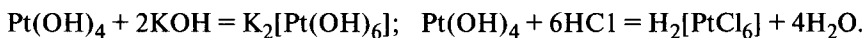


Цю реакцію використовують в аналітичній практиці для виявлення карбон(II) оксиду в газових сумішах.

Сполуки зі ступенем окиснення $3+$ характерні для родію та іридію. *Оксиди* E_2O_3 (чорного кольору) та відповідні їм *гідроксиди* — $Rh(OH)_3$ (жовтого кольору) і $Ir(OH)_3$ (зеленого кольору) майже у воді нерозчинні. Виявляючи амфотерні властивості з переважанням основної функції, ці гідроксиди розчинні в кислотах і концентрованих лугах. Гідроксид $Ir(OH)_3$ досить легко окиснюється навіть киснем повітря до $Ir(OH)_4$. Для родію та іридію добуто прості солі — $EHal_3 \cdot nH_2O$, $E_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$

та деякі інші, а також катіонні, аніонні та електронейтральні координаційні сполуки — $[E(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, $[E(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{Me}'_3[E\text{Hal}_6]$, $\text{Me}'_3[E(\text{CN})_6]$, $\text{Me}_3[E(\text{NO}_2)_6]$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ тощо. Найважливіша для практики координаційна сіль — $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ зеленого кольору є вихідним продуктом для добування різних похідних іридію(III). Утворення нерозчинної координаційної сполуки $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ використовують для відокремлення родію від інших платинових металів. Під час прожарювання $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ в середовищі водню утворюється металічний родій.

Сполуки зі ступенем окиснення 4+ відомі майже для всіх платинових металів. Оксиди EO_2 (чорного кольору) та відповідні їм гідроксиди $E(\text{OH})_4$ виявляють амфотерні властивості з переважанням кислотної функції. Найбільш стійкі сполуки зі ступенем окиснення 4+ утворює платина. Під час розчинення гідроксиду платини(IV) в кислотах і лугах утворюються координаційні аніонні сполуки:



Гексахлороплатинатна кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ є важливою для практики сполукою платини(IV). Її добувають у процесі розчинення платини в розчині хлороводневої кислоти, насиченої хлором:

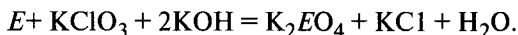


Кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ досить сильна, добре розчинна у воді, спирті, етері. З розчину вона викристалізовується у вигляді коричнево-червоного кристалогідрату $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Утворення жовтих осадів малорозчинних хлороплатинатів з йонами NH_4^+ , K^+ , Rb^+ і Cs^+ використовують в аналітичній практиці для виявлення цих йонів.

Платина(IV) утворює катіонні та електронейтральні координаційні сполуки, наприклад $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ тощо.

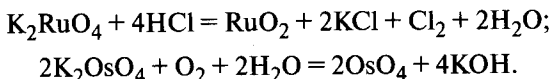
Рутеній(IV) та осмій(IV) утворюють аніонні координаційні сполуки $\text{Me}_2[\text{ECl}_6]$, $\text{Me}'_2[\text{EBr}_6]$, $\text{Me}_2[\text{EBr}_3\text{Cl}_3]$ тощо. Утворення важкорозчинної солі іридію(IV) — $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ використовують для відокремлення іридію від інших платинових металів. Під час прожарювання $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ в атмосфері водню утворюється металічний іридій.

Сполуки зі ступенем окиснення 6+ утворюють рутеній та осмій. Оксиди EO_3 та відповідні їм гідрати у вільному стані не добуто, але їх солі — рутенати та осмати — утворюються під час стоплення металів з лугами за наявності сильних окисників, наприклад:



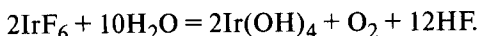
Рутенат та осмат калію добре розчинні у воді, тому з розчину їх виділяють у вигляді кристалогідратів з фіалковим $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і чорним $\text{K}_2\text{RuO}_4 \times \times \text{H}_2\text{O}$ забарвленням. За звичайних умов сполуки рутенію(VI) та осмію(VI) нестійкі; рутенати легко відновлюються до RuO_2 , а осмати окиснюються

до OsO₄, наприклад:

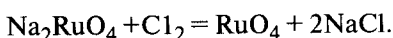


Для рутенію(VI) та осмію(VI) добуто деякі прості солі (RuF₆; RuOF₄, OsF₆, OsOCl₄ тощо) та координаційні аніонні сполуки (Me₂[EO₂Cl₄], (NH₄)₂[OsO₃Cl₂] тощо).

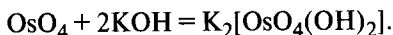
Під час взаємодії металічних іридію, родію і платини з флуором утворюються легкоплавкі кристалічні сполуки EF₆. Всі вони нестійкі, тому легко відновлюються до сполук Ir(IV), Rh(III), Pt(IV), наприклад:



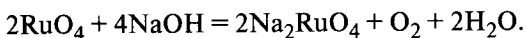
Сполуки зі ступенем окиснення 8+ утворюють рутеній та осмій. Оксиди RuO₄ та OsO₄ є кристалічними легкоплавкими речовинами відповідно жовтого і білого кольорів. Оксид рутенію(VIII) можна добути під час окиснення сполук Рутенію(VI), наприклад:



Рутеній(VIII) оксид — речовина нестійка, осмій(VIII) оксид, навпаки, є найстійкішим оксидом осмію. Виявляючи кислотні властивості, оксид осмію(VIII) під час взаємодії з лугами утворює так звані *перосмати*, або *осмати*(VIII):



Рутеній(VIII) оксид, взаємодіючи з лугом, відновлюється до сполук рутенію(VI):



На практиці осмій(VIII) оксид використовують в органічній хімії як сильний окисник та каталізатор.

Загальною особливістю платинових металів є їх здатність досить легко відновлюватися із сполук до металів під дією відновників.

Токсична дія сполук платинових металів. Фізіологічна дія сполук платинових металів на організм людини переважно полягає у блокуванні сульфгідрильних груп білкових та інших молекул, що зумовлює різні форми отруєнь за мінімальних концентрацій. Встановлено, що пара оксидів осмію(VIII) та рутенію(VIII) роз'їдає слизові оболонки носа, гортані, очей. Ці оксиди є дуже отруйними речовинами. Однак крім суто отруйної дії було помічено специфічну дію деяких сполук платини, а пізніше родію та ряду інших платиноїдів на ракові клітини, що виявлялося на здатності призупиняти їх розмноження, яке пригнічується значно сильніше, ніж у здорових клітин. Зі сполук платини цисплатин (*цис*-діаміндихлоридоплатина(II)) один із найпоширеніших протиракових препаратів.

Запитання для самоконтролю

1. Чому гази He—Xe мають назву «інертні»?
2. За яких умов і з якою речовиною безпосередньо реагують благородні гази? Назвіть сполуки, які вони утворюють.
3. Як добути флуорид XeF_4 та оксид XeO_4 ?
4. Які ступені окиснення характерні для феруму, кобальту, нікелю? Чому найвищий ступінь окиснення елементів менший, ніж загальне число *s*- та *d*-електронів?
5. У чому полягає відмінність у реакції заліза, кобальту і нікелю відносно кисню повітря?
6. Що таке ферити? Ферити якого складу широко використовують в елементах пам'яті сучасних комп'ютерів, засобів інформації тощо?
7. Схарактеризуйте хімічні властивості платинових металів, їх взаємодію з кислотами.
8. Які пари близьких за властивостями елементів можна назвати серед родини платинових металів?
9. Ступінь окиснення $4+$ характерний для всіх платинових металів? Назвіть приклади простих сполук Pt(IV) та Pd(IV).
10. Хімія платинових металів є переважно хімією координаційних сполук. Назвіть приклади аніонних координаційних сполук Pt, Ru, Os.
11. Назвіть сучасні напрями практичного застосування платини та її аналогів.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Азот 299
Активність 185
Актиній 370
Актиноїди 377
Алюміній 361
Аміди 303
Амоніак 300
Амоній 302
Анізотропія 217
Аніони 182
Аргентум 434
Арсен 316
Асоціати 192
Астат 245
Атом 11, 15, 38
 розміри 102
 ядро 45
Аурум 434
- Барій 413, 415
Берилій 408
Бертоліди 8
Бісмут 316
Бор 356
 галогеніди 358
 оксид 357
Борани 360
Бориди 360
- Вакансії 225
Валентність 17, 72
Ванадій 327
Відновник 134, 135
Вода 239
Водень 236
Вольфрам 267, 288
Вуглець 328
- Гази
 благородні 442
 густина відносна 14
- Галій 367
Галогени 245
 хімічні властивості 248
Галогеноводні 250
Гафній 351
Гель 214
Германій 342
Гетерополікислоти 154
Гібридизація атомних орбіталей 77
Гідразин 303
Гідраргірум 419
Гідрати 168
Гідриди 238
Гідроген
 атомарний 237
 бінарні сполуки 238
 ізотопи 236
Гідроліз солей 204
- Дальтоніди 8
Дейтерій 236
Дефект(и)
 атомні 222
 вакансії 223
 маси 46
Диполь 84
Дипольний момент 85
Дифузія 225
Діаграма стану 373
Діаліз 212
Діелектрики 231
Добуток
 йонний води 195
 розчинності 194
- Ебуліоскопія 180
Еквівалент 7
 електрохімічний 395
Електроліз 394
Електроліти 180, 182
- Електрон 21, 27, 30
Електронегативність 66
Елемент (и)
 гальванічний 391, 392
 поширені 19
 рідкісні 19
 рідкісноземельні 373
Енергія
 активації 121
 атомізації 111
 внутрішня 107
Гіббса 114
 періодична система 54
 хімічного зв'язку 112
Ентальпія 108
Ентропія 113
- Закон
 Авогадро 12
 Гесса 109
 дії мас 119
 еквівалентів 7
 збереження маси 6
 кратних відношень 10
 Мозлі 24
 об'ємних відношень 12
 періодичний 51, 57
 Рауля
 другий 178
 перший 177
 розведення 190
 сталості складу 8
Залізо 446
Зв'язок
 водневий 99
 донорно-акцептор-
 ний 75
 йонний 95
 ковалентний 68, 74
 металічний 384
Золі 212
Золото 435

- Ізополікислоти 153
 Ізотопи 46
 Інгібітори 125
 Індій 367
 Інтерметаліди 402
 Ітрій 370
- Йод** 244
Йон (и) 182, 184, 188
- Кадмій** 419
Кальцій 413, 415
Карбіди 304
Карбон 327
 прості речовини 327
 сполуки з киснем 329
Карбонати 307
Карбоніли 277, 306, 412
Каталіз 125
Катіони 182
Катод 362
Кисень 268
Кислоти 153
 добування 155
 номенклатура 154
 теорія 208
Кінетика хімічна 117
Кларк 18, 19
Кластери 295
Коагуляція 213
Кобальт 446
Коефіцієнт
 активності 191
 ізотонічний 181
Константа
 газова універсальна 14
 гідролізу 207
 дисоціації 187, 188
 хімічної рівноваги 129
 швидкості реакції 119
Корозія 397
Кристалогідрати 240
Кріоскопія 180
Ксенон 442, 444, 445
Купрум 434
- Лантан** 370
Лантаніди 373
Магній 410
Манган 259, 262
- Манганати** 264
Маса
 атомна 10, 15
 молекулярна 12
 молярна 13
Матерія 3
Меркурій 419
Метали 382
 властивості 389
 поширеність 382
Метод
 валентних зв'язків 77
 молекулярних орбіталей 87
Мідь 436
Міцела 213
Молекули 16
 активні 122
Молібден 287, 291
Моль 13
- Надпероксиди** 149
Надпровідники 437
Напівпровідники 232
Нейтрони 45
Нікель 446
Ніобій 323
Нітрати 308
Нітриди 303
Нуклони 45
- Озон** 270
Озоніди 149
Окисники 135
Оксиген 268
Оксиди 144
Олеум 268
Олово 342
Орбіталі 32, 75, 77
Осмос 174
Основи 151
- Періоди** 53
Перманганати 264
Пероксиди 149
Плазма 215
Плюмбум 342
Позитрон 48
Показник водневий 197
Поле 3
Постулати Бора 27
- Потенціал**
 електродний 389
 окисно-відновний 140
Правило
 Вант-Гоффа 123
 Гунда 39
 Дюлонга—Пті 15
Принцип
 Ле Шательє 129
 Паулі 36
Провідники 231
Процеси
 ізобарні 107
 ізохорні 107
- Радій** 383
Радіоактивність 47
Радіус атомний 102
Реакція (і)
 гетерогенні 117
 гомогенні 117
 диспропорціонування 135
 екзотермічні 107
 ендотермічні 107
 зворотні 127
 ланцюгові 124
 молекулярність 121
 незворотні 127
 окисно-відновні 133
 порядок 120
 твердофазні 224
 тепловий ефект 107, 110
 швидкість 117, 123
 ядерні 50
Реній 259
Речовина 3
 агрегатний стан 215
 аморфна 217
 кристалічна 217
Рівновага хімічна 117, 127
Рівняння
 Арреніуса 123
 Ейнштейна 3, 6
 йонні 201
 кінетичні 227
 Нернста 390
 термохімічні 108
 Шредінгера 31
Розчин (и)
 буферний 198

колоїдні 212
концентрація 172
твердий 168
Розчинність 169
газу 170
Ртуть 389

Свинець 342
Селен 272
Селенати 283
Сила (и)
вандерваальсові 97
йонна 192
Силани 336
Силіциди 335
Силіцій 334
Сингонія кристалів 220
Система дисперсна 165
Сірка 272
Скандій 370
Солі 157
Сольватація 167
Сполуки
змінного складу 8
координаційні 160, 162
сталого складу 8
Спорідненість до елек-
трона 66

Срібло 434
Станум 342
Стибій 316
Стопи 402
Стронцій 413
Ступінь
гідролізу 207
дисоціації 185
окиснення 131
перетворення 227
Сульфати 282
Сульфіді 276
Сульфур
оксиди 278, 282
хімічні властивості 274
Суспензія 165

Талій 367
Тантал 323
Телур 272
Телурати 284
Теорія зонна 229
Теплоємність атомна 15
Теплота (и)
розчинення 168
стандартні 110
утворення 110
Термохімія 107

Технецій 259
Титан 351
Титр 174
Тритій 236

Ферати 453, 455
Ферум 446
Фосфін 311
Фосфор 309
галогеніди 311

Халькогени 272
Халькогеніди 276
Хмари електронні 32
Хром 287, 289
Хромати 291

Цинк 419
хімічні властивості 421
Цирконій 351
Ціаніди 329

Частка мольна 174
Число (а)
Авогадро 13
квантові 32
магічні 46
Фарадея 395

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 2001.
2. *Голуб А. М.* Загальна та неорганічна хімія. — К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1968. — 1970. — Т. 1—2.
3. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. — М.: Химия, 1969.
4. *Кэмбел Дж.* Современная общая химия. — М.: Мир, 1975. — Т. 1—3.
5. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. — М.: Химия, 1973—1974. — Т. 1—2.
6. *Корнілов М. Ю., Білодід О. І., Голуб О. А.* Термінологічний посібник з хімії. — К., 1996.
7. *Глінка Н. Л.* Загальна хімія. — К.: Вища шк., 1985.
8. *Общая химия* / Под ред. Е. М. Соколовской, Л. С. Гузея. — М.: 1989.
9. *Полинг Л.* Общая химия. — М.: Мир, 1974.
10. *Скопенко В. В., Григор'єва В. В.* Основні класи неорганічних сполук. — К.: Либідь, 1996.
11. *Краткий справочник по геохимии.* — М.: Наука, 1977.
12. *Химический энциклопедический словарь.* — М.: Сов. энцикл., 1983.
13. *Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Иванов С. В.* Загальна та неорганічна хімія. — К.: Педагогічна кн., 2002. — Т. 1—2.
14. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979.
15. *Телегус Ф. С., Бодак О. І., Заречнюк О. С., Кінджибало В. В.* Основи загальної хімії. — Л.: Світ, 2000.

ЗМІСТ

Вступ	3
-------------	---

Частина перша. ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Розділ. 1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ	6
--	---

§ 1. Закон збереження маси	6
§ 2. Закон еквівалентів	7
§ 3. Закон сталості складу. Сполуки сталого і змінного складу	8
§ 4. Закон кратних відношень	10
§ 5. Атомна маса	10
§ 6. Розвиток уявлень про атоми і молекули	11
§ 7. Закон об'ємних відношень Гей-Люссака	12
§ 8. Молекулярна маса	12
§ 9. Визначення атомних мас елементів	15
§ 10. Значення атомно-молекулярного вчення	16
§ 11. Поширення у природі хімічних елементів	17
<i>Запитання для самоконтролю</i>	20

Розділ 2. БУДОВА АТОМА І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ. ЯДРО АТОМА. ЯДЕРНІ РЕАКЦІЇ	20
--	----

§ 12. Складність будови атома і її експериментальний доказ	20
§ 13. Перші моделі атома	22
§ 14. Рентгенівське випромінювання. Закон Мозлі	24
§ 15. Атомні спектри	26
§ 16. Квантова теорія світла	26
§ 17. Основні положення теорії будови атома Бора	27
§ 18. Хвильова природа електрона. Електронні хмари	30
§ 19. Квантові числа	32
§ 20. Принцип Паулі	36
§ 21. Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів у багатоелектронних атомах. Електронні структури (формули) атомів і періодична система хімічних елементів	38
§ 22. Атомне ядро	45
§ 23. Радіоактивні елементи	47
§ 24. Ядерні реакції	50
<i>Запитання для самоконтролю</i>	51

Розділ 3. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА	51
§ 25. Спроби класифікації хімічних елементів	51
§ 26. Періодичний закон і періодична система хімічних елементів	52
§ 27. Періодична система — класифікація хімічних елементів за електронними структурами атомів	57
§ 28. Внутрішня і вторинна періодичність	60
§ 29. Значення періодичного закону	62
<i>Запитання для самоконтролю</i>	62
Розділ 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. ПРОСТОРОВА КОНФІГУРАЦІЯ МОЛЕКУЛ	63
§ 30. Загальні положення про хімічний зв'язок	63
§ 31. Енергія іонізації. Спорідненість до електрона. Електронегативність	64
§ 32. Основні параметри молекули	67
§ 33. Ковалентний зв'язок	68
§ 34. Метод валентних зв'язків	72
§ 35. Механізми утворення ковалентного зв'язку	74
§ 36. Напрявленість ковалентного зв'язку	75
§ 37. Гібридизація атомних орбіталей. Просторова конфігурація молекул	77
§ 38. Нелокалізований π -зв'язок	82
§ 39. Полярність і поляризованість ковалентного зв'язку. Типи ковалентних молекул	83
§ 40. Метод молекулярних орбіталей	87
§ 41. Двохатомні гомоядерні молекули елементів другого періоду	91
§ 42. Двохатомні гетероядерні молекули	94
§ 43. Йонний зв'язок	95
§ 44. Міжмолекулярна взаємодія	97
§ 45. Водневий зв'язок	99
§ 46. Розміри атомів і йонів	102
<i>Запитання для самоконтролю</i>	106
Розділ 5. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	106
§ 47. Енергетичний ефект хімічних реакцій	106
§ 48. Закон Гесса	109
§ 49. Теплоти утворення хімічних сполук	110
§ 50. Енергія хімічного зв'язку	111
Напрямок перебігу хімічних процесів	113
§ 51. Ентропія	113
§ 52. Енергія Гіббса	114
Хімічна кінетика і рівновага	117
§ 53. Швидкість хімічних реакцій	117
§ 54. Закон дії мас	119
§ 55. Енергія активації	121
§ 56. Вплив температури на швидкість реакції	123
§ 57. Ланцюгові реакції	124
§ 58. Каталіз	125
§ 59. Хімічна рівновага	127

§ 60. Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу. Принцип Ле Шательє	129
Окисно-відновні реакції	131
§ 61. Ступінь окиснення	131
§ 62. Загальні поняття про окисно-відновні процеси	133
§ 63. Окисники і відновники	135
§ 64. Рівняння окисно-відновних реакцій	137
§ 65. Окисно-відновні потенціали. Напрямок окисно-відновних реакцій	140
<i>Запитання для самоконтролю</i>	143
Розділ 6. ОСНОВИ СИСТЕМАТИКИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	144
§ 66. Бінарні кисневмісні сполуки елементів. Оксиди	144
§ 67. Пероксиди, надпероксиди, озоніди	149
§ 68. Властивості сполук $E(\text{OH})_x$ залежно від хімічної природи хімічного елемента E	150
§ 69. Основи	151
§ 70. Кислоти	153
§ 71. Амфотерні гідроксиди	156
§ 72. Солі	157
§ 73. Координаційні (комплексні) сполуки	160
<i>Запитання для самоконтролю</i>	165
Розділ 7. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ	165
§ 74. Загальні уявлення про дисперсні системи	165
§ 75. Розчини	166
§ 76. Сольватація і тепловий ефект розчинення	167
§ 77. Розчинність	169
§ 78. Способи вираження концентрації речовини в розчині	172
§ 79. Фізичні властивості розчинів неелектролітів	174
<i>Запитання для самоконтролю</i>	180
Розділ 8. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ	180
§ 80. Властивості розчинів електролітів	180
§ 81. Теорія електролітичної дисоціації	182
§ 82. Властивості розчинів сильних електролітів	191
§ 83. Добуток розчинності	194
§ 84. Дисоціація води. Йонний добуток води	195
§ 85. Реакції в розчинах електролітів. Йонні рівняння	201
§ 86. Гідроліз солей	204
§ 87. Теорії кислот і основ	208
§ 88. Колоїдні розчини	212
<i>Запитання для самоконтролю</i>	214
Розділ 9. ХІМІЯ І БУДОВА ТВЕРДОГО ТІЛА	215
§ 89. Агрегатний стан речовини	215
§ 90. Тверді речовини. Кристалічний і аморфний стани	216
§ 91. Будова кристалів. Кристалічні ґратки	218
§ 92. Будова реального кристала. Дефекти кристалічних ґраток	222

§ 93. Дифузія у твердих речовинах	225
§ 94. Механізм і кінетика твердофазних реакцій	226
§ 95. Зонна теорія. Типи твердих тіл	229
<i>Запитання для самоконтролю</i>	233

Частина друга. ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

Розділ 10. ГІДРОГЕН	234
----------------------------------	-----

§ 96. Положення Гідрогену в періодичній системі. Специфічність його властивостей	234
§ 97. Фізичні й хімічні властивості Гідрогену	236
§ 98. Бінарні сполуки Гідрогену	238
§ 99. Вода	239
§ 100. Гідроген пероксид	241
<i>Запитання для самоконтролю</i>	244

Розділ 11. ЕЛЕМЕНТИ СЬОМОЇ ГРУПИ	244
---	-----

§ 101. Підгрупа галогенів (<i>p</i> -елементи)	245
§ 102. Підгрупа Мангану (<i>d</i> -елементи)	259
<i>Запитання для самоконтролю</i>	267

Розділ 12. ЕЛЕМЕНТИ ШОСТОЇ ГРУПИ	267
---	-----

§ 103. Оксиген	268
§ 104. Озон	270
§ 105. Повітря	271
§ 106. Підгрупа Сульфуру (<i>p</i> -елементи)	272
§ 107. Підгрупа Хрому (<i>d</i> -елементи)	287
<i>Запитання для самоконтролю</i>	297

Розділ 13. ЕЛЕМЕНТИ П'ЯТОЇ ГРУПИ	298
---	-----

§ 108. Нітроген (<i>p</i> -елемент)	299
§ 109. Фосфор (<i>p</i> -елемент)	309
§ 110. Підгрупа Арсену (<i>p</i> -елементи)	316
§ 111. Підгрупа Ванадію (<i>d</i> -елементи)	323
<i>Запитання для самоконтролю</i>	325

Розділ 14. ЕЛЕМЕНТИ ЧЕТВЕРТОЇ ГРУПИ	326
--	-----

§ 112. Карбон (<i>p</i> -елемент)	327
§ 113. Силіцій (<i>p</i> -елемент)	334
§ 114. Підгрупа Германію (<i>p</i> -елементи)	342
§ 115. Підгрупа Титану (<i>d</i> -елементи)	351
<i>Запитання для самоконтролю</i>	354

Розділ 15. ЕЛЕМЕНТИ ТРЕТЬОЇ ГРУПИ	355
--	-----

§ 116. Бор (<i>p</i> -елемент)	356
§ 117. Алюміній (<i>p</i> -елемент)	361
§ 118. Підгрупа Галію (<i>p</i> -елементи)	367
§ 119. Підгрупа Скандію (<i>d</i> -елементи)	370

§ 120. Лантаноїди (<i>d</i> -елементи)	373
§ 121. Актиноїди (<i>f</i> -елементи)	377
<i>Запитання для самоконтролю</i>	381
Розділ 16. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ	382
§ 122. Поширеність металів у природі. Добування металів	382
§ 123. Фізичні й хімічні властивості металів	383
§ 124. Електрохімічні властивості металів	386
§ 125. Стопи	402
<i>Запитання для самоконтролю</i>	406
Розділ 17. ЕЛЕМЕНТИ ДРУГОЇ ГРУПИ	407
§ 126. Берилій (<i>s</i> -елемент)	408
§ 127. Магній (<i>s</i> -елемент)	410
§ 128. Підгрупа Кальцію (<i>s</i> -елементи)	413
§ 129. Підгрупа Цинку (<i>d</i> -елементи)	419
<i>Запитання для самоконтролю</i>	426
Розділ 18. ЕЛЕМЕНТИ ПЕРШОЇ ГРУПИ	426
§ 130. Лужні метали (<i>s</i> -елементи)	427
§ 131. Підгрупа Купруму (<i>d</i> -елементи)	434
<i>Запитання для самоконтролю</i>	441
Розділ 19. ЕЛЕМЕНТИ ВОСЬМОЇ ГРУПИ	442
§ 132. Благородні гази (<i>sp</i> -елементи)	442
§ 133. Родина Феруму (<i>d</i> -елементи)	446
§ 134. Родина платинових металів (<i>d</i> -елементи)	456
<i>Запитання для самоконтролю</i>	462
<i>Предметний покажчик</i>	463
<i>Список рекомендованої літератури</i>	466

Навчальне видання

*Григор'єва Валентина Володимирівна
Самійленко Володимир Михайлович
Сич Альберт Маркович
Голуб Олександр Андрійович*

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Оправа і титул художника *І. М. Кришталь*
Художній редактор *Г. С. Муратова*
Технічний редактор *А. І. Омоховська*
Коректор *Л. М. Байбородіна*
Комп'ютерна верстка *Н. П. Довлетукаєвої*

Підп. до друку 25.08.2009. Формат 60 × 84¹/₁₆. Папір офс. № 1.
Гарнітура NewtonCTT. Офс. друк. Ум. друк. арк. 27,43 + 0,23 форз.
Обл.-вид. арк. 32,26 + 0,31 форз. Тираж 3000 пр. Вид. № 10743. Зам. № 9–272

Видавництво «Вища школа», вул. Гоголівська, 7Г, м. Київ, 01054
Від. збуту: тел.: (044) 486-37-42; тел./факс: (044) 486-32-44
e-mail: v_skola@i.com.ua
<http://www.vyshcha-shkola.com.ua>

Свідоцтво про внесення до Держ. реєстру від 04.12.2000 серія ДК № 268

Надруковано з плівок, виготовлених у видавництві «Вища школа»,
у ВАТ «Білоцерківська книжкова фабрика»,
вул. Л. Курбаса, 4, м. Біла Церква, 09117

Свідоцтво про внесення до Держ. реєстру від 14.08.2001 серія ДК № 567