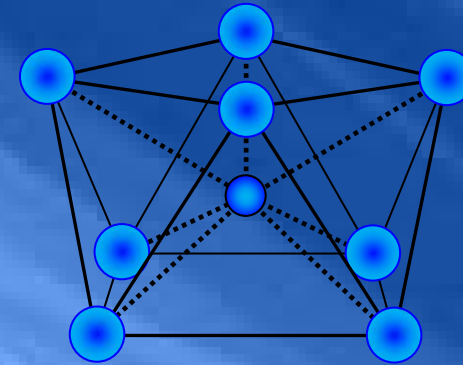


І.О. Удодов

В.В. Приседський

ПЕРЕХІДНІ МЕТАЛИ

ПЕРЕХІДНІ МЕТАЛИ



І.О. Удодов
В.В. Приседський

ПЕРЕХІДНІ МЕТАЛИ

Навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

Видавництво «НТМТ»
Харків
2016

УДК 546.302
ББК 24.1
У 31

*Рекомендовано до друку вченою радою Донецького національного
технічного університету (протокол № 7 від 20.06.2014 р.)*

Рецензенти:

- О.В. Штеменко** - завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ
«Дніпропетровський державний технічний
університет», доктор хімічних наук, професор;
- В.В. Шаповалов** - завідувач кафедри прикладної екології та
охорони навколишнього середовища ДВНЗ
«Донецький національний технічний
університет», доктор хімічних наук, професор.

Удодов І.О. , Приседський В.В.

У 31 **Перехідні метали: Навчальний посібник для студентів вищих
навчальних закладів / І.О. Удодов, В.В. Приседський. –
Донецьк: Вид-во НТМТ, 2016. – 167 с.: табл. 37; рис. 52.**

ISBN 978-617-578-140-1

Послідовно просліджений взаємозв'язок електронної будови атомів, хімічного складу, структури та властивостей простих речовин та сполук, які утворюють перехідні метали (*d*-елементи). Основна увага приділена розкриттю суті і змісту основних понять і законів хімії, демонстрації і поясненню того, як вони "працюють". Стислий виклад загальнотеоретичного матеріалу у першій частині посібника супроводжується детальними відомостями про хімічні властивості елементів та їх сполук за підгрупами Періодичної системи. Наведені контрольні питання для самостійної роботи. Для студентів хімічних, хіміко-технологічних та інженерно-технічних спеціальностей.

УДК 546.302
ББК 24.1

ISBN 978-617-578-140-1

© І.О. Удодов, В.В. Приседський, 2016
© Видавництво НТМТ, 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА <i>d</i> -ЕЛЕМЕНТІВ	7
1.1. Розповсюдження у природі	7
1.2. Електронна будова	9
1.3. Прості речовини	20
1.4. Хімічні сполуки	23
1.4.1. Нестехіометрія і дефекти кристалічної структури	23
1.4.2. Координаційні сполуки	30
1.4.3. Металокластери	39
1.4.4. Бінарні сполуки	44
1.5. Біохімічні властивості <i>d</i> -елементів	49
2. ПІДГРУПА СКАНДІЮ	51
2.1. Загальна характеристика елементів підгрупи скандію	51
2.2. Знаходження у природі і отримання	51
2.3. Властивості простих речовин	52
2.4. Сполуки Sc, Y і La у ступені окиснення +3	53
2.5. Ендоедральні фулерени Sc, Y і La	58
2.6. Якісна реакція іонів La(III)	60
2.7. Біохімічні властивості Sc, Y і La	61
3. ПІДГРУПА ТИТАНУ	61
3.1. Загальна характеристика елементів підгрупи титану	61
3.2. Знаходження у природі і отримання	62
3.3. Властивості простих речовин	63
3.4. Сполуки Ti, Zr і Hf у нижчих ступенях окиснення	64
3.5. Сполуки Ti, Zr і Hf у ступені окиснення +4	65
3.6. Якісні реакції Ti(IV) і Zr(IV)	69
3.7. Біохімічні властивості Ti, Zr і Hf	70
4. ПІДГРУПА ВАНАДІЮ	70
4.1. Загальна характеристика елементів підгрупи ванадію	70
4.2. Знаходження у природі і отримання	70
4.3. Властивості простих речовин	71
4.4. Сполуки V, Nb і Ta у нижчих ступенях окиснення	72
4.5. Сполуки V, Nb і Ta у ступені окиснення +5	74
4.6. Якісні реакції V(V), Nb(V) і Ta(V)	77
4.7. Біохімічні властивості V, Nb і Ta	77
5. ПІДГРУПА ХРОМУ	77
5.1. Загальна характеристика елементів підгрупи хрому	77
5.2. Хімічні властивості хрому	78
5.2.1. Знаходження у природі і отримання	78
5.2.2. Властивості простої речовини	79

5.2.3.	Сполуки Cr(II)	79
5.2.4.	Сполуки Cr(III)	80
5.2.5.	Сполуки Cr(IV)) і Cr(V)	82
5.2.6.	Сполуки Cr(VI)	82
5.2.7.	Якісні реакції іонів Cr(III)	83
5.3.	Хімічні властивості Молібдену і Вольфраму	84
5.3.1.	Знаходження у природі і отримання	84
5.3.2.	Властивості простих речовин	85
5.3.3.	Сполуки Mo і W у нижчих ступенях окиснення	85
5.3.4.	Хімічні властивості молібдену(VI) і вольфраму(VI)	86
5.3.5.	Якісні реакції Mo(VI) і W(VI)	89
5.4.	Біохімічні властивості Cr, Mo і W	89
6.	ПІДГРУПА МАРГАНЦЮ	90
6.1.	Загальна характеристика елементів підгрупи марганцю	90
6.2.	Хімічні властивості марганцю	91
6.2.1.	Найважливіші гірські породи і мінерали	91
6.2.2.	Властивості простої речовини	91
6.2.3.	Одержання марганцю	91
6.2.4.	Сполуки марганцю(II)	92
6.2.5.	Сполуки марганцю(III)	93
6.2.6.	Сполуки марганцю(IV)	95
6.2.7.	Сполуки марганцю(V)	96
6.2.8.	Сполуки марганцю(VI)	96
6.2.9.	Сполуки марганцю(VII)	97
6.2.10.	Якісні реакції іонів Mn(II)	98
6.3.	Хімічні властивості технецію і ренію	99
6.3.1.	Знаходження у природі і отримання	99
6.3.2.	Властивості простих речовин	99
6.3.3.	Сполуки Tc і Re у нижчих ступенях окиснення	100
6.3.4.	Хімічні властивості технецію(VII) і ренію(VII)	101
6.3.5.	Якісні реакції технецію(VII) і ренію(VII)	102
6.4.	Біохімічні властивості Mn, Tc і Re	102
7.	<i>d</i> -ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ	103
7.1.	Сімейство заліза	103
7.1.1.	Загальна характеристика елементів сімейства заліза	103
7.1.2.	Найважливіші гірські породи і мінерали	104
7.1.3.	Одержання Fe, Co, Ni і сплавів на їхній основі	104
7.1.4.	Властивості простих речовин	105
7.1.5.	Сполуки Fe(II), Co(II), Ni(II)	107
7.1.6.	Сполуки Fe(III), Co(III), Ni(III)	109
7.1.7.	Якісні реакції іонів Fe(II), Co(II), Ni(II), Fe(III)	113
7.1.8.	Сполуки Fe, Co, Ni у вищих ступенях окиснення	115
7.2.	Елементи платинової групи	116

7.2.1.	Загальна характеристика елементів платинової групи	116
7.2.2.	Знаходження у природі і отримання	116
7.2.3.	Властивості простих речовин	117
7.2.4.	Сполуки рутенію і осмію	119
7.2.5.	Сполуки родію і іридію	122
7.2.6.	Сполуки паладію і платини	124
7.2.7.	Якісні реакції іонів металів платинової групи	126
7.3.	Біохімічні властивості <i>d</i> -елементів VIII групи	127
8.	ПІДГРУПА МІДІ	128
8.1.	Загальна характеристика елементів підгрупи міді	128
8.2.	Найважливіші гірські породи і мінерали	129
8.3.	Отримання Cu, Ag, Au	129
8.4.	Властивості простих речовин	130
8.5.	Сполуки міді	131
8.6.	Сполуки срібла	133
8.7.	Сполуки золота	135
8.8.	Якісні реакції іонів Cu(II), Ag(I), Au(III)	135
8.9.	Біохімічні властивості Cu, Ag і Au	137
9.	ПІДГРУПА ЦИНКУ	138
9.1.	Загальна характеристика елементів підгрупи цинку	138
9.2.	Найважливіші гірські породи і мінерали	139
9.3.	Одержання Zn, Cd, Hg	139
9.4.	Властивості простих речовин	140
9.5.	Сполуки Zn(II), Cd(II), Hg(II)	141
9.6.	Сполуки ртуті(I)	142
9.7.	Якісні реакції іонів Hg(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II)	143
9.8.	Кругообіг ртуті у природі	144
9.9.	Біохімічні властивості Zn, Cd і Hg	144
	ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА	146
	ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА	147
	КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	148
	ПРЕДМЕТНИЙ ВКАЗІВНИК	152
	ДОДАТКИ	161
	Додаток 1 Періодична система елементів Д.І. Менделєєва	161
	Додаток 2 Електронні структури атомів	162
	Додаток 3 Атомні радіуси	163
	Додаток 4 Іонні радіуси	164
	Додаток 5 Енергії іонізації атомів	165
	Додаток 6 Енергія спорідненості атомів до електрона	166
	Додаток 7 Електронегативності елементів (за Л.Полінгом)	167

ВСТУП

Особливістю даного посібника є послідовне виявлення взаємозв'язку електронної будови атомів, хімічного складу, структури та властивостей простих речовин та сполук, які утворюють перехідні метали (*d*-елементи).

Перша, загальнотеоретична частина вміщує розділи, що описують електронну будову та її вплив на такі властивості атомів *d*-елементів як атомні радіуси, енергія іонізації, електронегативність. На основі діаграм Латімера і Фроста проаналізовано вплив ступенів окиснення на властивості молекул та йонів. Розглянуто загальні закономірності зміни фізичних і хімічних властивостей простих речовин. На основі термодинамічних критеріїв охарактеризовано активність металів *d*-елементів у реакціях з водою, розчинами лугів і кислот.

У цій частині розглянуто також загальні закономірності будови і властивостей хімічних сполук *d*-елементів. Надані уявлення про нестехіометрію і дефекти кристалічної структури, розглянуто будову комплексних сполук з позиції теорії кристалічного поля, приведені уявлення про будову металокластерів. Охарактеризовано загальні властивості бінарних сполук: оксидів, сульфідів, галогенідів. Окремо розглянуто будову і властивості карбонілів.

Загальнотеоретична частина вміщує також узагальнені дані про розповсюдження *d*-елементів у природі, а також про основні мінерали і типові методи видобутку деяких комерційно важливих перехідних металів. Подано також класифікацію біохімічних властивостей елементів.

Друга частина (розділи 2–9) детально описує хімічні властивості *d*-елементів за підгрупами. Для кожної підгрупи розглядаються знаходження у природі і найважливіші методи отримання простих речовин. Детально охарактеризовані закономірності зміни властивостей атомів, простих речовин і хімічних сполук, які утворюють *d*-елементи у різних ступенях окиснення. Центральне місце надане дослідженню взаємозв'язку умов одержання, хімічного складу, структури та властивостей речовини. Окремо розглядаються специфічні властивості *d*-елементів і якісні реакції. Для кожного *d*-елемента розглянуто біохімічні властивості та вплив його сполук на організм людини.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА *d*-ЕЛЕМЕНТІВ

У четвертому і наступних періодах елементи *d*-сімейства займають місце у Періодичній системі між найбільш активними металами *s*-сімейства і металами *p*-сімейства. Тому елементи *d*-сімейства називають також перехідними металами. Зазначені елементи проявляють різноманітні хімічні властивості завдяки значному діапазону можливих ступенів окиснення, значної здатності до утворення комплексних, металорганічних та багатьох інших практично важливих сполук з унікальними властивостями. Значна кількість перехідних металів та їх сполук проявляють каталітичну активність. Деякі сполуки *d*-елементів відіграють ключову роль у біохімічних процесах.

1.1. Розповсюдження у природі

Поширеність *d*-елементів у земній корі та переважні хімічні форми їх існування у земній корі показано у табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Поширеність *d*-елементів у земній корі (у %, за О.П. Виноградовим).

Період	Підгрупа									
	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b
IV	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	$6 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-3}$	0,65 0,25	$1,5 \cdot 10^{-2}$ $6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$ $8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$ $3,2 \cdot 10^{-2}$	5,1 2,0	$3 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$ $3,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{-3}$
V	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	$2,8 \cdot 10^{-3}$ $2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$ $4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-5}$	* $\sim 1 \cdot 10^{-17}$ —	$5 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$ $1,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$ $1,6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$ $7,6 \cdot 10^{-6}$
VI	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$ $8,5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$ $8,5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-7}$ $5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$ $5 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-6}$ $7 \cdot 10^{-7}$
Умовні позначення:										
										
										
* Технецій зустрічається у природі, як продукт радіоактивного розпаду урану.										

Перехідні елементи не відносяться до найбільш поширених у земній корі. Виключенням є залізо (5,1 мас.%) і титан (0,65 мас.%), що досить поширені і сумарно складають більше 98 % загального вмісту *d*-елементів

у літосфері планети. Все ж переважна більшість *d*-елементів відноситься до так званих рідкісних і розсіяних елементів. Технецій у земній корі утворюється внаслідок спонтанного ділення урану і знаходиться у мізерних кількостях.

Таблиця 1.2.

Основні мінерали й типові методи видобутку деяких комерційно важливих перехідних металів.

Метал	Мінерали	Типовий метод видобутку
Титан	Ільменіт FeTiO ₃ Рутил TiO ₂	$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO$ з подальшим відновленням Na або Mg: $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$.
Хром	Хроміт FeCr ₂ O ₄	$FeCr_2O_4 + 4C \rightarrow Fe + 2Cr + 4CO$.
Молібден	Молібденіт MoS ₂	$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$ з подальшим відновленням Fe або H ₂ : $MoO_3 + 2Fe \rightarrow Mo + Fe_2O_3$, $MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O$.
Вольфрам	Шеєліт CaWO ₄ Вольфраміт	$CaWO_4 + 2HCl \rightarrow WO_3 + CaCl_2 + H_2O$, $2WO_3 + 6H_2 \rightarrow 2W + 6H_2O$.
Марганець	FeMn(WO ₄) ₂	$MnO_2 + C \rightarrow Mn + CO_2$.
Залізо	Піролюзит MnO ₂ Гематит Fe ₂ O ₃ Магнетит Fe ₃ O ₄	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$.
Кобальт	Лимоніт FeO(OH) Кобальтит CoAsS Смальтит CoAs ₂	Співпродукти видобутку Cu та Ni.
Нікель	Ліннеїт Co ₃ S ₄ Пентландіт (Fe,Ni) ₆ S ₈	$2NiS + 3O_2 \rightarrow 2NiO + 2SO_3$, далі звичайно виплавляється у домнах разом з залізом; у чистому виді – електролізом.
Мідь	Халькопірит CuFeS ₂ Халькоцит Cu ₂ S	$2CuFeS_2 + 2SiO_2 + 4O_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeSiO_3 + 3SO_2$, $2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$.

Слід також пам'ятати, що залізо є найважчим елементом, що здатний утворюватись в екзотермічних процесах зіркового нуклеосинтезу і відносно поширений у загальному хімічному складі Всесвіту. Залізо є основною складовою земного ядра, рух розтопленої частини якого відповідає за генерацію планетарного магнітного поля. Радіус ядра становить 3485 ± 3 км, тобто значну частину (~ 30 %) радіусу Землі. Воно

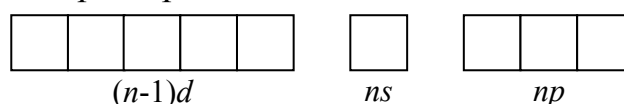
містить також 5 – 10 % Ni. Таким чином, загальний вміст Fe та Ni у складі планети Земля значно вищий за їх вміст у земній корі.

Перехідні метали у лівій частині блоку d -елементів (табл.1.1) зустрічаються у природі насамперед у вигляді оксидів, або катіонів у солях із оксоаніонами: силікатах (Sc, Zr, Hf), фосфатах (Y, La). З таких сполук найважче відновити титан і до розробки сучасних електрохімічних технологій для його видобутку широко застосовували такі коштовні відновники як Mg або Na. Оксиди заліза, марганцю та хрому відновлюються вуглецем, значно більш дешевою речовиною. Складніше відновити важкі d -елементи V і VI періодів – Mo і W (табл. 1.2). Тут проявляється підвищена стабільність високих ступенів окиснення у $4d$ - і $5d$ -елементів. У табл. 1.2 представлені основні мінерали і типові методи одержання деяких комерційно важливих перехідних металів.

Для правої частини блоку d -елементів у табл.1.1 характерним є знаходження у земній корі переважно у формі сульфідів та арсенідів. Для технології їх переробки характерним є застосування окисних відпалів та шлакоутворюючих реакцій (табл. 1.2). Важкі d -елементи V і VI періодів в підгрупі VIII B (благородні метали паладієвого і платинового сімейств) звичайно асоціюються з більшими кількостями сульфідних та арсенідних порід Cu, Ni та Co. Вони накопичуються у шлаках електролітичного рафінування міді та нікелю. Крім того, досить часто ці метали, а також золото знаходять у самородному стані.

1.2. Електронна будова

Електронна конфігурація атомів у стаціонарному стані. На відміну від s - і p -елементів у d -елементів заповнюються орбіталі не зовнішнього, а передзовнішнього енергетичного рівня. Електронами заповнюються зовнішні $(n-1)d$ - і ns -підрівні, але валентним є також і близький за енергією np -підрівень:



За рахунок s -електронів у d -елементах здійснюється здійснюється металічний зв'язок, а за рахунок p -електронів – ковалентний.

Характерно, що при заповненні електронами валентних підрівнів спостерігається конкуренція внаслідок близьких значень енергії $(n-1)d$ - і ns -підрівнів, про що свідчать дані табл. 1.3. Явище заповнення $(n-1)d$ -валентної орбіталі, замість ns -, що залишається не повністю заповненою,

отримало назву «провалу» електрона. У атома паладію Pd «провалюються» обидва електрони і підрівень $5s$ залишається порожнім. Це єдиний елемент у періодичній системі, у якого головне квантове число заповнених атомних орбіталей валентної оболонки менше за номер періода.

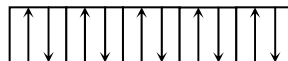
Таблиця 1.3.

Електронна будова атомів d -елементів у стаціонарному стані.

Період	Підгрупа									
	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b
IV	Sc $3d^14s^2$	Ti $3d^24s^2$	V $3d^34s^2$	Cr $3d^54s^1$	Mn $3d^54s^2$	Fe $3d^64s^2$	Co $3d^74s^2$	Ni $3d^84s^2$	Cu $3d^{10}4s^1$	Zn $3d^{10}4s^2$
V	Y $4d^15s^2$	Zr $4d^25s^2$	Nb $4d^45s^1$	Mo $4d^55s^1$	Tc $4d^55s^2$	Ru $4d^75s^1$	Rh $4d^85s^1$	Pd $4d^{10}5s^0$	Ag $4d^{10}5s^1$	Cd $4d^{10}5s^2$
VI	La $5d^16s^2$	Hf $5d^26s^2$	Ta $5d^36s^2$	W $5d^46s^2$	Re $5d^56s^2$	Os $5d^66s^2$	Ir $5d^76s^2$	Pt $5d^96s^1$	Au $5d^{10}6s^1$	Hg $5d^{10}6s^2$

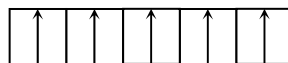
У атомів d -елементів на зовнішньому енергетичному рівні на ns -підрівні, як правило, знаходяться два електрони (за винятком випадків провалу валентного електрона). Всі інші електрони займають $(n-1)d$ -підрівень з головним квантовим числом на одиницю менше, ніж для зовнішнього енергетичного рівня.

Явище провалу електрона пов'язують із підвищеною стабільністю, якою відзначаються електронні конфігурації із симетричним заповненням усіх п'яти d -орбіталей: d^5 або d^{10} . Найбільш стабільними є конфігурації, в яких d -підрівень заповнений повністю – d^{10} :



(в атомах Zn, Cd, Hg, Pd, Cu, Ag, Au).

Дещо меншу стабільність має наполовину заповнений d -підрівень (d^5):



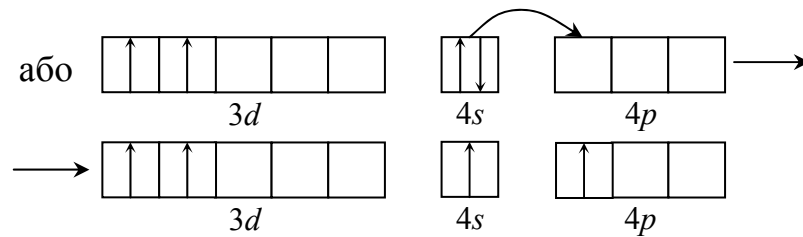
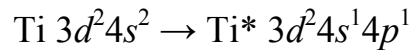
(в атомах Cr, Mo, Mn, Re).

Але слід зауважити, що якогось універсального простого правила заповнення електронами валентних підрівнів у d -елементів не існує (дивись, наприклад, Ru $4d^75s^1$ або Rh $4d^85s^1$). Тому, при складанні скорочених електронних формул d -елементів потрібно користуватися довідковими табличними даними.

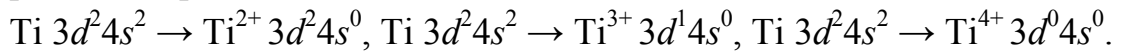
Електронна конфігурація атомів у збудженому валентному стані.

При переході атомів d -елементів з нормального у збуджений валентний стан спарені електрони переходять з $(n-1)d$ - і ns -підрівнів (в першу чергу з

ns-підрівня) на *np*-підрівень. Наприклад, для титану перехід у збуджений валентний стан можна виразити схемою:



Електронна конфігурація іонів *d*-елементів. Для переважної більшості *d*-елементів характерним є лише позитивний ступінь окиснення. При іонізації атомів *d*-елементів в першу чергу видаляються електрони з *ns*-підрівнів, наприклад:



Радіуси атомів *d*-елементів у періодах зліва направо у цілому зменшуються, хоча й повільніше, ніж у випадку *s*- і *p*-елементів (рис. 1.1).

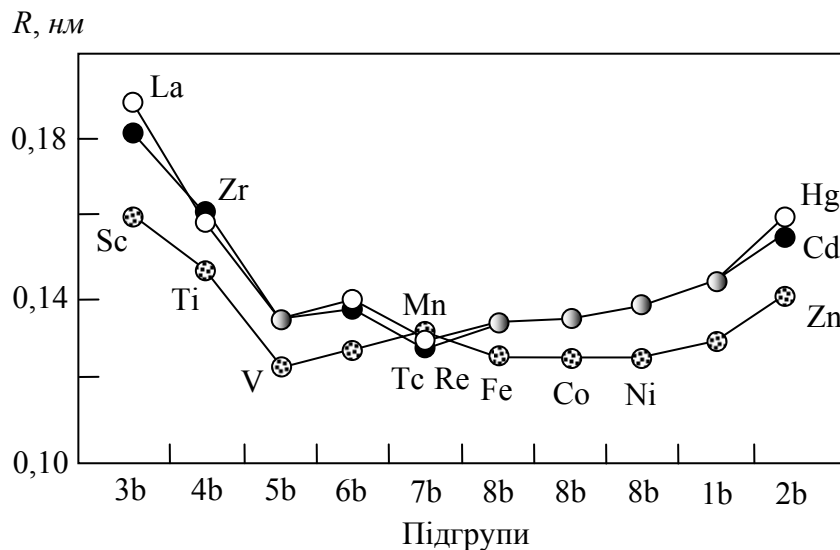


Рис. 1.1. Залежність атомних радіусів *d*-елементів від положення у періодичній системі.

Крім того, простежується так звана внутрішня періодичність – немонотонний характер зміни радіусів атомів елементів у межах періоду. У другій половині ряду *d*-елементів у кожному періоді збільшується тенденція до зростання атомних радіусів. Це пояснюється збільшенням енергії міжелектронної взаємодії при послідовному заповненні орбіталей *d*-підрівня електронами.

У підгрупах атомні та іонні радіуси зростають зі зростанням порядкового номера елемента, але для *d*-елементів значно у меншому ступені, ніж в головних підгрупах. Найбільше зростання має місце при

переході від $3d$ -елементів до $4d$ -елементів (від IV до V періоду), наприклад, від Ti до Zr (0,146 – 0,160 нм). При переході від V до VI періоду атомні радіуси більшості d -елементів майже не змінюються, не зважаючи на зростання кількості електронних оболонок, наприклад, Zr \rightarrow Hf (0,160 \rightarrow 0,159 нм); Mo \rightarrow W (0,140 \rightarrow 0,141 нм).

Цей ефект відомий як *лантанойдне стискування*. Справа у тому, що елементи третього ряду d -блоку (у VI періоді) слідуєть ($4f \rightarrow 5d$) за елементами першого ряду f -блоку, в яких електронами заповнюються $4f$ -орбіталі. Такі орбіталі мають слабкі екрануючі властивості, тому ефективний заряд ядра значно зростає на протязі ряду $4f$ -елементів, що і призводить до стискування валентної оболонки.

Звертають увагу не тільки близькі значення атомних радіусів d -елементів 2-го і 3-го ряду, але і практично повна аналогія характеру зміни атомних радіусів від порядкового номеру у V та VI періодах.

Перші іонізаційні потенціали d -елементів змінюються у межах від приблизно 6 до 10 eV (рис. 1.2).

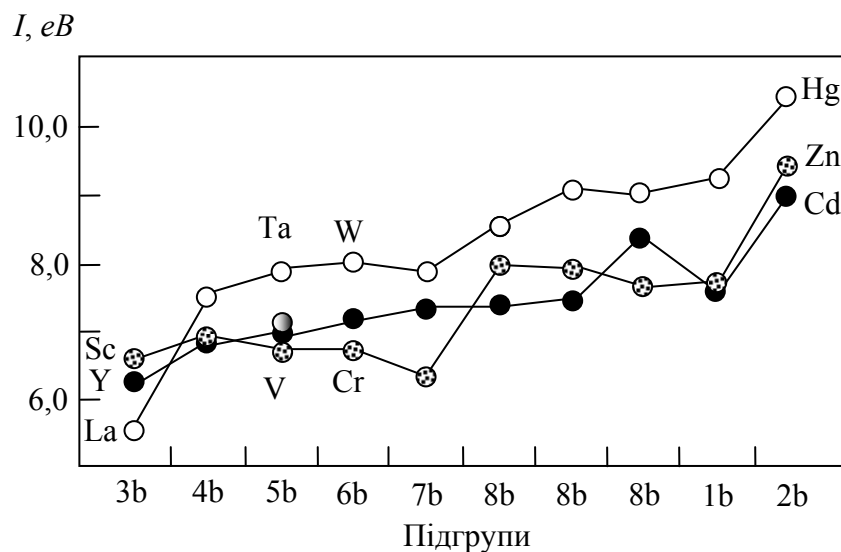


Рис. 1.2. Залежність перших потенціалів іонізації d -елементів від положення у періодичній системі.

Загальною тенденцією зміни потенціалів та енергій іонізації є зростання у періодах зліва направо і, для переважної більшості d -елементів, на відміну від s - і p -елементів, збільшення у підгрупах зверху вниз.

Зростання перших потенціалів іонізації, наприклад, від V (6,74 eV) до Ta (7,89 eV), є одним з факторів які призводять до послаблення металічних властивостей, і відповідно до зменшення відновних властивостей металів. Тому найбільш активними відновниками є Zn (а не Hg), V (а не Ta), Cr (а

не W), Fe, Co, Ni (а не платинові метали). Виключення складають лише елементи підгрупи скандію, для яких по ряду Sc-La спостерігається зменшення перших потенціалів іонізації, що пов'язано з відсутністю лантанового стискування при переході від ітрію до лантану.

Залежність електронегативності d -елементів від положення у періодичній системі наведена на рис. 1.3.

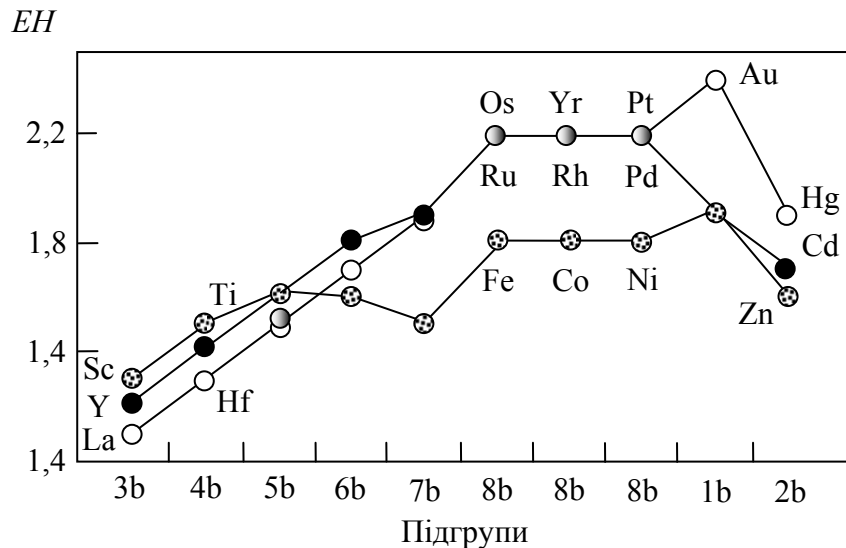


Рис. 1.3. Залежність електронегативності (за шкалою Полінга) d -елементів від положення у періодичній системі.

Електронегативність (EN) залежить від ряду факторів, основними з яких є: енергія іонізації, спорідненість до електрону, ступінь окиснення елемента, хімічний склад і будова сполуки, до якої входить даний елемент. Тому елементи не можуть мати постійне значення електронегативності. Але поняття "електронегативності" є корисним при якісному поясненні властивостей хімічного зв'язку, наприклад, при характеристиці розподілу електронної густини при утворенні хімічного зв'язку, або при характеристиці схильності даного елемента до утворення іонного, або ковалентного типу хімічного зв'язку.

Зміна електронегативності d -елементів у періодах і підгрупах носить немонотонний характер. Загальною тенденцією є збільшення електронегативності d -елементів зі збільшенням порядкового номеру у періодах і підгрупах. Але у лівій частині блоку d -елементів, у підгрупах III b і IV b характер зміни EN такий же, як і у елементів головних підгруп: EN зменшується зверху вниз. За величиною електронегативності елементи підгрупи скандію (особливо лантан) подібні до типових металів і тому дані елементи схильні до утворення іонного типу хімічного зв'язку.

Найбільша розбіжність у величинах електронегативності спостерігається для *d*-елементів I групи. Дійсно, елементи підгрупи міді проявляють закономірну зміну властивостей лише у ступені окиснення +1.

Звертають на себе увагу два плато, які утворюють елементи сімейства заліза (Fe, Co, Ni) і елементи платинової групи (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Характер зміни електронегативності *d*-елементів VIII групи є одним з важливих факторів, які визначають доцільність розділення даних елементів на сімейство заліза і елементи платинової групи.

Характерні ступені окиснення *d*-елементів у залежності від їх положення у періодичній системі наведені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4.

Характерні ступені окиснення *d*-елементів.

Період	Підгрупа									
	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b
IV	Sc +3	Ti +4	V +4 +5	Cr +3 +6	Mn +2 +4 +7	Fe +2 +3	Co +2 +3	Ni +2	Cu +1 +2	Zn +2
V	Y +3	Zr +4	Nb +5	Mo +3 +6	Tc +4 +6 +7	Ru +3 +4	Rh +3	Pd +2	Ag +1	Cd +2
VI	La +3	Hf +4	Ta +5	W +3 +6	Re +4 +6 +7	Os +4 +8	Yr +3 +4	Pt +2 +4	Au +1 +3	Hg +1 +2

Ступені окиснення *d*-елементів відповідають наступним закономірностям:

a) Для переважної більшості *d*-елементів у складі хімічних сполук характерним нижчим ступенем окиснення є +2. Виключення становить підгрупа міді – нижчий ступінь окиснення +1 і підгрупа скандію, елементи якої у складі переважної більшості хімічних сполук проявляють лише один ступінь окиснення +3;

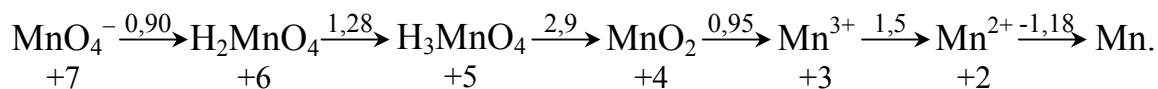
Слід зазначити, що деякі *d*-елементи утворюють сполуки, в яких вони проявляють нульовий або навіть негативний ступінь окиснення. Як приклад, можна привести деякі карбонільні комплекси: $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$, $\text{Na}[\text{Mn}^{-1}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[\text{Fe}^{-2}(\text{CO})_4]$, та інші;

б) Найвищий ступінь окиснення *d*-елементів відповідає номеру групи і визначається сумою *ns*-електронів зовнішнього рівня і $(n-1)d$ -електронів, за виключенням елементів I і VIII груп. Елементи підгрупи міді проявляють вищий ступінь окиснення +3, а серед *d*-елементів VIII вищий ступінь окиснення +8, що відповідає номеру групи, проявляють лише рутеній і осмій;

в) Внаслідок близьких значень атомних (іонних) радіусів, потенціалів іонізації і електронегативності переважна більшість d -елементів 2-го і 3-го рядів за властивостями більше схожі між собою і помітно відрізняється від d -елементів 1-го ряду. Так, для більшості d -елементів 1-го ряду сполуки у нижчих ступенях окиснення є досить стабільними, а для більшості d -елементів 2-го і 3-го рядів сполуки у нижчих ступенях окиснення нестабільні і малочисельні.

Діаграми Латімера і Фроста. Більш детально вплив ступенів окиснення на властивості молекул та йонів, що утворює даний елемент, може бути наданий у вигляді діаграм стандартних окисно-відновних потенціалів E^0 .

Найпростішу форму таких представлень складають *діаграми Латімера*, в яких величини стандартних ОВ-потенціалів (у Вольтах) записані над горизонтальними стрілками, що з'єднують частинки (молекули, йони) з елементом у різних станах (ступенях) окиснення. Наприклад, для марганцю у кислому середовищі ($pH = 0$) діаграма Латімера виглядає так:



Вказані потенціали відносяться до ОВ-систем (пар), що складаються з частинок по обидві сторони стрілок: так потенціал $+0,90 \text{ В}$ відноситься до системи $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{MnO}_4$.

Діаграми Латімера узагальнюють значну кількість інформації у зручній і компактній формі, вони показують взаємозв'язки між різними частинками в особливо ясній формі. Тому іноді у довідниках інформація про окисно-відновні потенціали надається саме у такій формі.

З діаграми легко одержати інформацію про ОВ-потенціали систем, що складаються із несусідніх частинок. Такий взаємозв'язок легко одержати із співвідношення $\Delta G^0 = -nFE^0$ і того факту, що $n = n' + n''$, а загальна ΔG^0 для двох послідовних стадій є сумою індивідуальних величин:

$$\Delta G^0 = \Delta G^{0'} + \Delta G^{0''}$$

Отже: $-nFE^0 = -n' \cdot FE^{0'} - n'' \cdot FE^{0''}$, звідки отримуємо необхідне рішення:

$$E^0 = \frac{n'E^{0'} + n''E^{0''}}{n' + n''}$$

Важливим є таке правило: *частинка має термодинамічну тенденцію до диспропорціювання, якщо потенціал справа від неї вищий за потенціал зліва*. Так, Mn^{3+} термодинамічно нестійкий відносно розкладу на MnO_2 та Mn^{2+} .

Тенденції у термодинамічній стабільності частинок, в яких елемент знаходиться у різних ступенях окиснення, зручно і наочно зображати за допомогою *діаграм Фроста*. Зразок такої діаграми для $3d$ -елемента марганцю наведений на рис. 1.4. Діаграма Фроста елемента X є графіком залежності $N \cdot E^0$ для окисно-відновної пари $X(N)/X(N=0)$ від ступеня окиснення N елемента. Тут E^0 – стандартний окисно-відновний потенціал, $X(N)$ – частинка, в якій елемент знаходиться у степені окиснення N , а $X(N=0)$ відповідає простій речовині – d -металу Me .

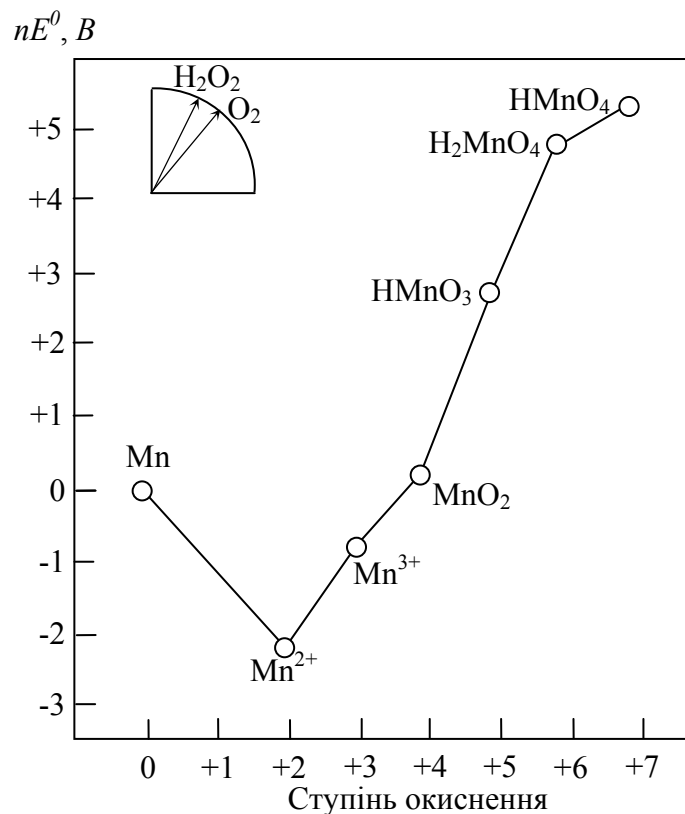


Рис. 1.4. Діаграма Фроста для марганцю у в кислому середовищі.

Оскільки $\Delta G^0 = -nFE^0$, $N \cdot E^0$ є пропорційним стандартній вільній енергії утворення частинки $X(N)$ з елемента і діаграму Фроста можемо розглядати як залежність стандартної енергії Гіббса ΔG^0 утворення частинки від ступеня окиснення. Це означає, що *найбільш стабільний ступень окиснення елемента відповідає частинкам, що лежать найнижче на діаграмі Фроста*. Наприклад, для марганцю у кислому середовищі ($\text{pH} = 0$) найбільш стабільною формою є Mn^{2+} (рис. 1.4).

Якщо процеси перетворень при зміні ступенів окиснення пов'язані з переносом протонів, то стандартний стан відповідає кислому середовищу ($[H^+] = 1 M$, $pH = 0$). Загально прийнято також будувати діаграми Фроста для інших умов: наприклад, для лужного ($pH = 14$, $pOH = 0$) та нейтрального ($pH = 7$) середовищ.

Найбільш зручний аспект діаграм Фроста полягає у тому, що вони дають наочне і швидке уявлення про тенденції у окисно-відновній поведінці елементів. Для діаграм Фроста характерні такі загальні властивості.

1. Нахил лінії, що з'єднує дві будь-які точки на діаграмі дорівнює стандартному окисно-відновному (ОВ) потенціалу для ОВ-пари, складеної із частинок, що представлені цими двома точками на діаграмі. Наприклад, на діаграмі марганцю (рис. 1.4) найбільший нахил спостерігається для відрізка $MnO_2 - HMnO_3$; це означає, що саме ця ОВ-система $MnO_2/HMnO_3$ має найбільший ОВ-потенціал.

2. З попереднього пункту випливає, що окиснена форма у парі з більшим нахилом більш здатна до відновлення (потенційний окисник), а відновлена форма у парі з найменшим нахилом – до окиснення (потенційний відновник). Наприклад, усі маргацеві кислоти, відповідно до нахилу відрізків, що зв'язують їх з Mn^{2+} , можуть бути добрими окисниками, у той час коли Mn^{2+} не виявляє значних відновних властивостей. Значно сильнішим відновником може бути металічний марганець.

3. Частинка є нестабільною відносно її диспропорціювання, якщо вона лежить на діаграмі Фроста вище лінії, що проходить через дві сусідні частинки. Наприклад, оскільки Mn^{3+} лежить на діаграмі (рис. 1.4) вище лінії, що зв'язує Mn^{2+} з MnO_2 , він буде диспропорціювати на ці останні частинки. (Такий же висновок ми вже одержали вище із діаграми Латімера).

4. Навпаки, дві частинки мають тенденцію до утворення з них проміжного продукту, якщо останній лежить нижче лінії, що поєднує ці дві частинки.

Тенденції у термодинамічній стабільності легких ($3d$) елементів у різних ступенях окиснення ілюструє діаграма Фроста на рис. 1.5.

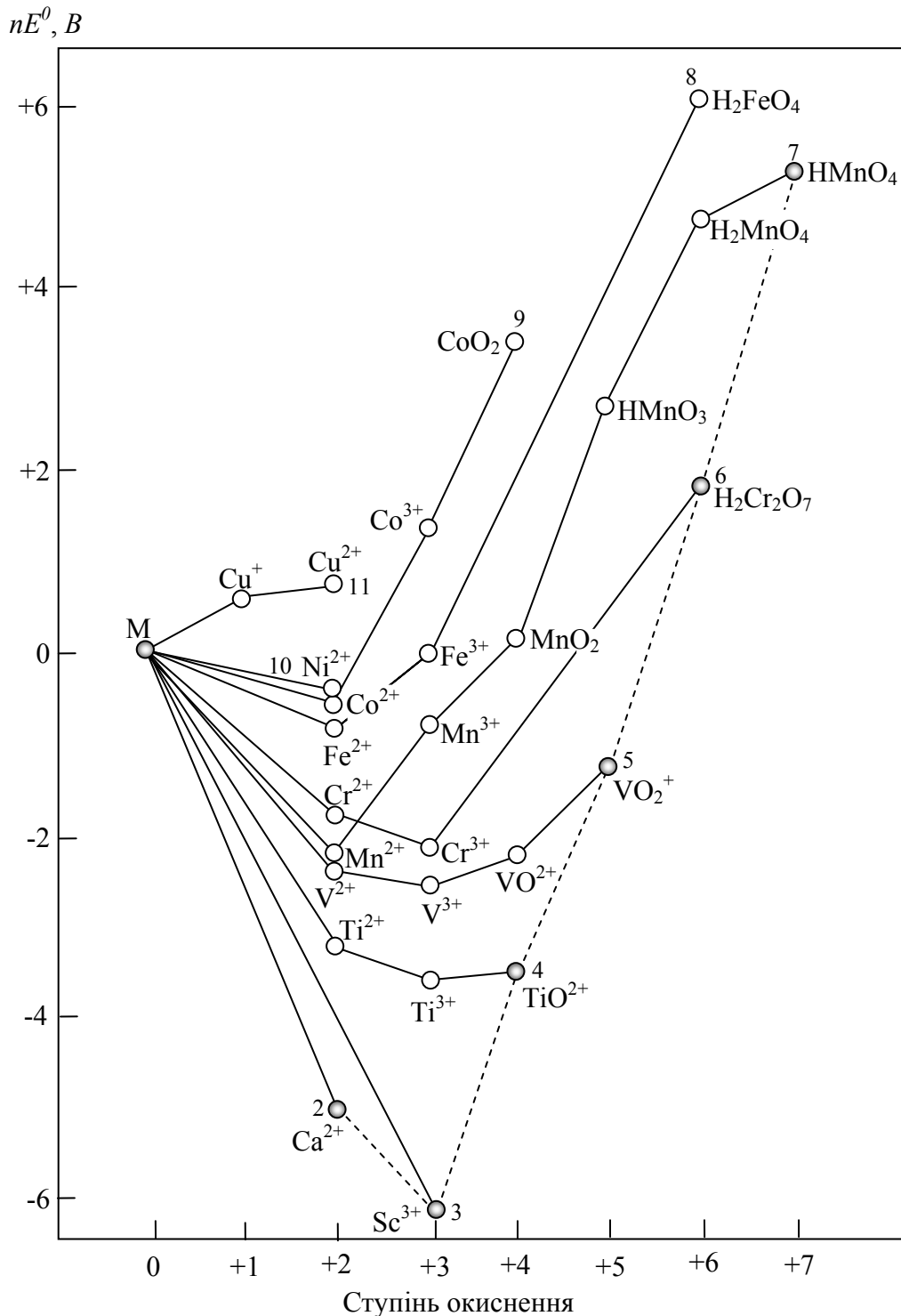


Рис. 1.5. Діаграма Фроста для $3d$ елементів у кислому середовищі.

Для елементів початку ряду: Sc, Ti та V – точки, що відповідають їх вищим ступеням окиснення (VCO) (які дорівнюють номеру групи) лежать у нижній частині діаграми. Це означає, що самі метали та елементи в проміжних ступенях окиснення можуть досить легко окиснюватися до VCO. На відміну від цього, точки, що відповідають VCO хрому(+6) та

марганцю(+7), лежать у верхній частині діаграми. Вони легко відновлюються і більш стійкими є частинки з меншими СО: Mn(+2) та Cr(+3).

До VII групи ВСО дорівнює загальному числу валентних електронів, тобто сумі електронів на *s*- і *p*-орбіталах. Така висока ВСО не досягається у ряду 3*d*-елементів у наступних підгрупах VIIB, IB і IIB. Бінарні сполуки 3*d*-елементів з галогенами та киснем також ілюструють тенденції у стабільності ВСО. Хлориди у ВСО можна приготувати для скандію і титану: ScCl₃ та TiCl₄, але більш сильний окисник – фтор є необхідним для одержання галогенідів VF₅ і CrF₆ у ВСО. Нарешті, навіть фтор не може окиснити марганець до ВСО. Кисень окиснює багато металів значно легше за фтор. Наприклад, ВСО = 7 досягається для марганцю у перманганаті KMnO₄. Є навіть повідомлення про існування оксиду FeO₄.

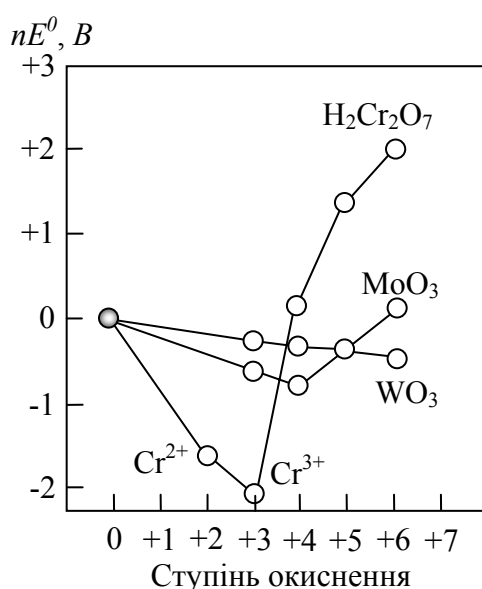


Рис. 1.6. Діаграма Фроста для елементів підгрупи хрому у кислому середовищі.

Як видно на діаграмі Фроста, такі оксоаніони є сильними окисниками. Особливості синтезу та властивості хромату CrO₄²⁻, перманганату MnO₄⁻, ферату FeO₄²⁻ свідчать про зростаючу нестабільність ВСО в підгрупах VIIB, VIIIB, VIIIIB.

Основна тенденція у відносній зміні ступенів окиснення у підгрупах *d*-елементів з IVB по VIIIIB полягає у наступному. При зміщенні по підгрупам зверху вниз стабільність ВСО зростає, причому найбільша зміна стабільності відбувається між

IV та V періодами – при переході від легких до важких *d*-елементів. Ця тенденція ілюструється діаграмою Фроста на рис. 1.6. Видно, що Mo(VI) та W(VI) лежать значно нижче ніж Cr(VI) у H₂Cr₂O₇ і тому ВСО більш стабільна у молібдена та вольфрама. Відносні положення Cr(VI), Mo(VI) та W(VI) також ілюструють положення про значну зміну властивостей між легкими та важкими *d*-елементами.

Легкі і важкі *d*-елементи. Розглянуті вище факти вказують на характерну і систематичну різницю у властивостях між 3*d*-елементами IV

періоду і з другого боку $4d$ - і $5d$ -елементами V і VI періодів. Відповідно їх називають легкими і важкими d -елементами.

Характерні властивості легких $3d$ -елементів:

а) більша різноманітність ступенів окиснення, стійкі сполуки у нижчому ступені окиснення;

б) характерні реакції у водних розчинах;

в) характерні окисно-відновні реакції;

г) оксиди та галогеніди утворюються у різних ступенях окиснення.

Характерні властивості важких $4d$ - і $5d$ -елементів:

а) менша хімічна активність ніж у легких перехідних елементів;

б) не характерні сполуки у нижчому ступені окиснення;

в) реакції у водних розчинах не характерні.

1.3. Прості речовини

Фізичні властивості простих речовин. Метали d -сімейства у переважній більшості є важкими, тугоплавкими, тепло-, електропровідними і у багатьох випадках виявляють магнітні властивості.

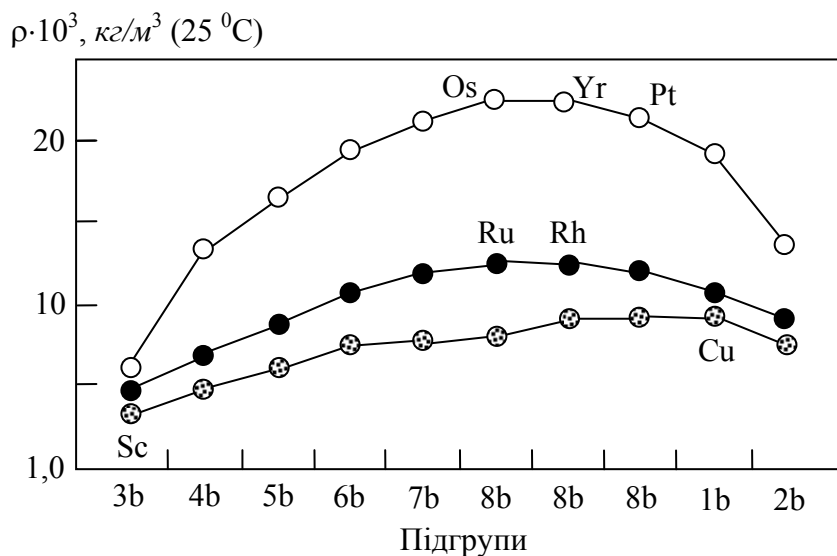


Рис. 1.7. Залежність густини перехідних металів від положення у періодичній системі.

Періодичність зміни фізико-хімічних властивостей металів d -сімейства, що пов'язана з розташуванням даного елемента у періодичній системі Д.І.Менделєєва можна охарактеризувати наступним чином:

а) У періодах зліва направо густина зростає і у 4-му періоді максимум приходить на Cu, у 5-му – на Ru і Rh, у 6-му – на Os. Найменшу густину мають скандій, ітрій і титан. У підгрупах зверху вниз густина також, як правило, зростає (рис. 1.7);

б) Температури плавлення змінюються закономірно: максимум приходить на метали шостого періоду – Ta, W, Re і Os. Найвища температура плавлення у вольфраму: 3420°C . Найменшими температурами плавлення характеризуються метали підгрупи цинку. Серед перехідних металів ртуть має мінімальну температуру плавлення: $-38,89^{\circ}\text{C}$ (рис. 1.8).

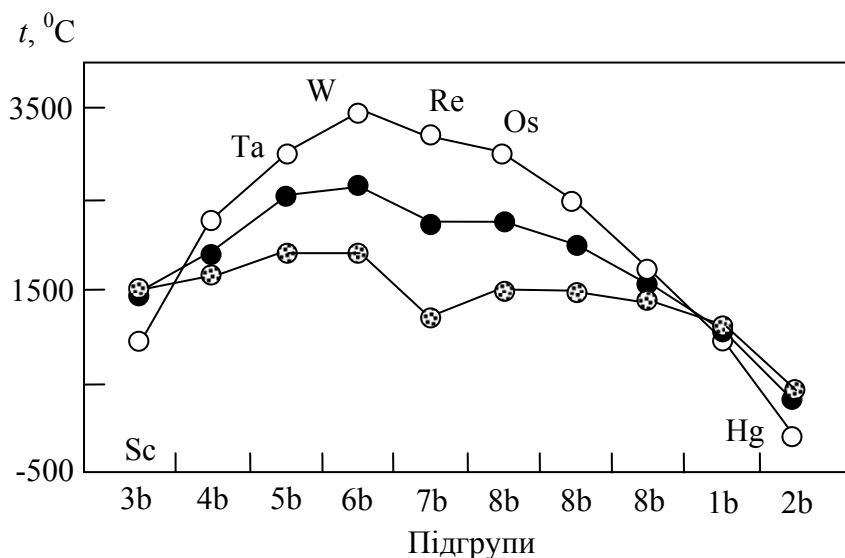


Рис. 1.8. Залежність температур плавлення перехідних металів від положення у періодичній системі.

в) Електропровідність досягає максимуму у підгрупі міді: Cu, Ag, Au; аналогічно змінюється і теплопровідність;

г) За магнітними властивостями метали поділяють на такі групи:

феромагнітні – Fe, Co, Ni;

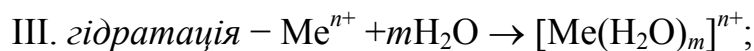
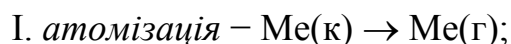
діамагнітні – Zn, Cd, Hg;

парамагнітні – більшість металів.

Хімічні властивості простих речовин. Взаємодія з неметалами. У хімічних реакціях *d*-елементи у вигляді простих речовин, як і всі метали, проявляють властивості відновників. Більшість перехідних металів, порівняно з металами, які утворюють *s*-елементи і *p*-елементи, проявляють значно меншу хімічну активність. При кімнатній температурі прості речовини *d*-елементів досить стабільні. При нагріванні реагують з найбільш сильними окисниками - молекулярним киснем, галогенами, сіркою, азотом, фосфором, тощо.

Взаємодія з водою водними розчинами лугів і кислот. Термодинамічним критерієм хімічної активності металів в реакціях з водою, розчинами кислот і лугів є величина стандартного окисно-відновного потенціалу E^0 або зміна енергії Гіббса ΔG^0_{298} . Величини E^0 або

$\Delta G^0_{(298)}$ для процесу переходу іону металу у розчин при $pH < 7$ є складовими трьох процесів: атомізації, іонізації і гідратації.



Відповідно, зміна енергії Гіббса і стандартний окисно-відновний потенціал напівреакції $[Me(H_2O)_m]^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me(к) + mH_2O$ визначаються за рівняннями:

$$\Delta G^0_{(298, \Sigma)} = -\{\Delta G^0_{(298, I)} + \Delta G^0_{(298, II)} + \Delta G^0_{(298, III)}\};$$

$$\Delta G^0_{(298, \Sigma)} = -nF \cdot E^0.$$

Порівняно з типовими металами, *d*-елементи характеризуються підвищеними значеннями енергії атомізації і енергії іонізації, що призводить до зменшення величини стандартного окисно-відновного потенціалу.

Слід зауважити, що значну роль в реакціях окиснення металів *d*-елементів відіграють кінетичні фактори: здатність до пасивації і ступінь дисперсності металів. Збільшення ступеня дисперсності призводить до збільшення швидкості реакцій окиснення металів. Пасивація металів часто пов'язана з присутністю у розчинах сильних окисників, які сприяють виникненню на поверхні металу щільних захисних шарів. Так, наприклад, залізо досить добре розчиняється у соляній і розбавленій сірчаній кислотах, а у концентрованій сірчаній і концентрованій азотній кислотах залізо пасивується.

Взаємодія з водою і водними розчинами лугів. При взаємодії металів з водою і водними розчинами лугів окисником є молекула води. З розчинами лугів реагують метали, що утворюють амфотерні оксиди (гідроксиди). Гідроксид-іони в даних реакціях виконують роль реагенту, який видаляє продукти окиснення з поверхні металу.

При звичайних умовах з водою помітно реагують лише лантан $E^0(La(OH)_3/La) = -2,9 \text{ В}$ і марганець $E^0(Mn(OH)_2/Mn) = -1,18 \text{ В}$ у вигляді тонко подрібненого металу.

З водними розчинами лугів досить легко реагують цинк $E^0([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn) = -1,22 \text{ В}$ і скандій $E^0([Sc(OH)_6]^{3-}/Sc) = -0,91 \text{ В}$.

Взаємодія з водними розчинами кислот. У водних розчинах кислот в ролі окисників можуть виступати катіони водню H^+ , оксоаніони

(наприклад: нітрат-іон NO_3^- , сульфат-іон SO_4^{2-}) або в концентрованих розчинах молекули кислот (наприклад: H_2SO_4). Кислоти, в яких окисником є катіони водню (HCl , H_2SO_4 (розб.)) відносять до слабких, а азотну і сірчану концентровану кислоти – до сильних окисників.

Слід зауважити, що комплексоутворення значно зменшує величину стандартного окисно-відновного потенціалу. Тому, при наявності у розчині кислоти відповідних лігандів, розчинення металу протікає активніше. Наприклад, при звичайних умовах в азотній кислоті золото практично не розчиняється, але добре розчиняється у "*царській горілиці*", що можна пояснити на основі величин стандартних окисно-відновних потенціалів: $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,42 \text{ В}$; $E^0([\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}) = +1,00 \text{ В}$.

Більш детально хімічні властивості простих речовин розглянуто у відповідних розділах хімії *d*-елементів.

1.4. Хімічні сполуки.

Елементи *d*-сімейства утворюють значну кількість хімічних сполук, які мають різноманітні та цікаві властивості. Характерною загальною особливістю хімії *d*-елементів є велика кількість ступенів окиснення, утворення нестехіометричних сполук, комплексних сполук і металокластерів.

1.4.1. Нестехіометрія і дефекти кристалічної структури

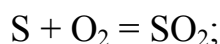
Існування нестехіометричних сполук, тобто індивідуальних хімічних речовин перемінного складу ще на початку XIX сторіччя передбачав К.Л.Бертолле. На початку XIX сторіччя видатний російський вчений Н.С.Курнаков довів, що у деяких бінарних металічних сплавах утворюються нестехіометричні сполуки, які він назвав *бертолідами*. Для хімічних сполук постійного складу, що підчиняються класичним законам стехіометрії, Курнаков запропонував термін *дальтоніди*.

Подальший розвиток неорганічної хімії, а саме, фізичної хімії твердого тіла виявив значну кількість нестехіометричних сполук серед різноманітних класів неорганічних сполук: оксидів, солей, галогенідів, сульфідів, тощо. Дослідження властивостей сполук перемінного складу є важливою основою сучасного фізико-хімічного матеріалознавства. Переважну більшість функціональних матеріалів, таких, наприклад, як магнітні матеріали на основі феритів, п'єзоелектрики на основі титанатів та цирконатів Ва, Рb та їх твердих розчинів, високотемпературні

надпровідники на основі купритів та інші отримують на основі нестехіометричних сполук.

Поняття стехіометрії визначається структурною організацією хімічної речовини. Розрізняють речовини що мають молекулярну будову (гази, рідини, молекулярні кристали) і речовини з немолекулярною будовою (немолекулярні кристали). Речовини з молекулярною будовою характеризуються тим, що для них основним носієм властивостей є молекула.

Для молекулярних структур властивості речовини визначаються хімічним складом, будовою і не залежать від методу отримання. Наприклад, оксид сірки(IV) можна отримати або при безпосередній взаємодії простих речовин при нагріванні:



або при взаємодії водних розчинів тіосульфату натрію і сірчаної кислоти при кімнатній температурі:



Умови перебігу приведених реакцій значно відрізняються, що ніяк не позначається ні на складі, ні на структурі, ні на властивостях SO_2 . Речовини з молекулярною будовою мають постійний хімічний склад і тому для них виконуються класичні стехіометричні закони – *закон постійності складу* і *закон кратних відносин*. Отже, молекулярні речовини не можуть бути нестехіометричними.

За звичайних умов усі складні речовини у газовому або рідкому стані є молекулярними і тому стехіометричними. Речовини з немолекулярною будовою зустрічаються серед твердих, кристалічних сполук. Вони відрізняються тим, що для них основним носієм властивостей є кристалічна фаза. Для немолекулярних кристалів такі поняття класичної хімії, як молекула і молекулярна маса втрачають свій фізичний зміст. Замість цього застосовують поняття формульної одиниці та її маси.

Для кристалічної сполуки стехіометричним слід вважати той однозначний склад, який відповідає співвідношенню заселених позицій у вузлах кристалічної ґратки речовини. *Поняття нестехіометрії означає відхилення реального складу немалекулярного кристалу від стехіометричного.*

Хімічний склад нестехіометричної сполуки у залежності від термодинамічних умов (T , P та інші) змінюється у певних межах, які називають *областю гомогенності* або *областю нестехіометрії*. В області

гомогенності властивості речовини змінюються залежно від її складу. Важливо також вказувати границі *області існування* – ті граничні значення термодинамічних параметрів, у межах яких кристалічна фаза існує як стабільна. Наприклад, для оксидів, крім T і P , таким параметром є парціальний тиск кисню $p(\text{O}_2)$, який безпосередньо визначає хімічний потенціал цього складового компонента оксиду.

Як приклад, у табл. 1.5 наведені області нестехіометрії та стабільності ряду бінарних оксидів $3d$ -елементів при 1000 K . Так, область нестехіометрії оксиду титану формального складу TiO досить значна і простягається від «низкоокисневої» границі $\text{TiO}_{0,8}$ до «високоокисневої» $\text{TiO}_{1,3}$. Вона реалізується у діапазоні рівноважних $p(\text{O}_2)$ від $10^{-44,2}\text{ атм}$ на низкоокисневій границі до $10^{-41,5}\text{ атм}$ на високоокисневій.

Таблиця 1.5.

Області нестехіометрії та області стабільності ряду бінарних оксидів
 $3d$ -елементів при 1000 K .

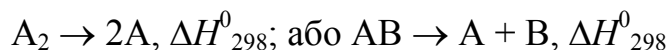
Оксиди	Області нестехіометрії			Області стабільності ($-\lg p(\text{O}_2)$)	
	x_{\min}	x_{\max}	Δx^*	min	max
TiO	0,8	1,3	0,50	44,2	41,5
Ti ₂ O ₃	1,501	1,512	0,011	41,5	30,1
TiO ₂	1,992	2,00	0,008	25,7	—
VO	0,8	1,3	0,50	35,9	33,2
MnO	1,00	1,18	0,18	34,5	10,7
FeO	1,045	1,2	0,155	21,6	17,9
Fe ₃ O ₄	1,336	1,381	0,045	17,9	10,9
CoO	1,00	1,012	0,012	17,1	2,5
NiO	1,00	1,001	0,001	16,5	—
Cu ₂ O	0,500	0,5016	0,0016	9,97	7,0

*для оксиду M_aO_b $x = b/a \pm \delta$.

Таким чином, речовини з немоллекулярною будовою (немоллекулярні кристали) не мають постійного складу і їх властивості суттєво залежать від умов синтезу.

Утворення моллекулярних або немоллекулярних кристалів визначається перш за все величиною і типом взаємодії між структурними

елементами, якими можуть бути окремі атоми, молекули і молекулярні іони. Наприклад, для сполук складу A_2 і AB утворення молекулярного або немолекулярного кристалу залежить від співвідношення між енергіями дисоціації молекул $A-A$ або $A-B$:



і енергій сублимації:



Якщо енергія дисоціації більша за енергію сублимації, то утворюються молекулярні, якщо навпаки – немолекулярні кристали. Тобто енергія зв'язку атомів, що входять до складу однієї і тієї ж молекули суттєво більша за енергію зв'язку між атомами, що входять до складу різних молекул.

В молекулярних кристалах, таким чином, як структурний елемент можна виділити молекули, що зв'язані між собою міжмолекулярними силами. В немолекулярних кристалах структурні елементи, що утворюють кристалічну решітку зв'язані ковалентним, іонним або металічним типом хімічного зв'язку. Утворення молекулярного і немолекулярного кристалів

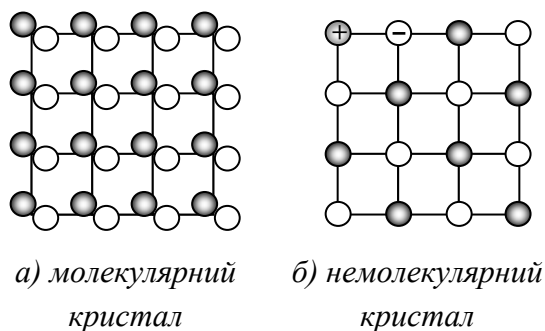


Рисунок 1.9. Молекулярний і немолекулярний кристали.

елементами A і B ілюструє рисунок 1.9.

Слід зазначити, що молекулярні і немолекулярні кристали є граничними формами структурної організації хімічної речовини. Відомі кристали, які можна охарактеризувати, як перехідні форми від молекулярних до немолекулярних.

Так, наприклад, для кристалічного йоду енергія сублимації ($62,3 \text{ кДж/моль}$) і енергія дисоціації молекули I_2 ($151,0 \text{ кДж/моль}$) мають порівняно з типовими молекулярними структурами досить близькі значення. За Б.Ф.Ормонтом для типових молекулярних кристалів енергія дисоціації молекул A_2 або AB перевищує енергію сублимації більше ніж у десять разів, а для типових немолекулярних – наближається до одиниці.

Можливість утворення сполук перемінного складу обумовлено в основному трьома факторами:

- невеликі значення енергії, що є необхідною для утворення дефекту кристалічної решітки;
- невелика різниця між найближчими потенціалами іонізації атомів I_n, I_{n+1} ;
- невелика різниця між іонними радіусами Ξ^n і Ξ^{n+1} .

Другий і третій фактори є найбільш характерними для d -елементів. Тому серед різних сполук d -елементів (оксидів, сульфідів і галогенідів) переважна більшість є нестехіометричними.

Дефекти кристалічної структури. Матеріальним носієм, засобом структурної організації нестехіометрії виступають структурні дефекти – різноманітні порушення ідеального порядку кристалічної решітки.

Утворення порушень порядку кристалічної решітки супроводжується посиленням хаотичності у розподілі атомів або іонів і, отже, зростанням ентропії. Тому усі кристалічні речовини вище абсолютного нуля температур містять різноманітні дефекти. Дефекти важливі у хімії матеріалів тому, що вони впливають на так звані структурно чутливі властивості, такі як механічна міцність, електрична провідність, дифузія, реакційна здатність, корозія.

Дефекти можуть впливати на хімічний склад кристалічної сполуки, тоді їх називають *дефектами нестехіометрії*. Існують й дефекти, що не підпадають у таку категорію і не є дефектами нестехіометрії. Рівноважні концентрації так званих *власних дефектів* однозначно залежать від термодинамічних умов існування кристалу, невласні – від домішкового складу і можуть бути змінені шляхом очистки речовини.

Поширеною і важливою є класифікація дефектів за геометричними ознаками. Відрізняють точкові дефекти, які виникають на окремих вузлах кристалічної решітки, і протяжні дефекти, які можуть простягатися у кристалі в одному, двох і трьох вимірах.

Дислокації – дефекти, що викликають спотворення решітки вздовж деякої лінії у кристалі, тому вони є зразком одномірних або лінійних дефектів. Дислокації грають основну роль у механізмах пластичної деформації матеріалів.

Зразками двомірних або планарних дефектів є міжзеренні границі у полікристалічних матеріалах, площини кристалографічного зсуву, границі

доменів у феромагнітних та сегнетоелектричних матеріалах, дефекти порушення пакування площин у кристалах зі слоїстою структурою.

Тримірні або об'ємні дефекти у кристалах – це пори, тріщини, включення інших фаз. Вони важливі для формування такої важливої властивості матеріалу як механічна міцність.

Точкові дефекти включають:

1. Вакансії – вузли, в яких відсутні атоми, можуть трапитись в різних підрешітках.
2. Міжвузольні атоми – атоми у тих місцях решітки, що нормально не заселені атомами.
3. Зміщені атоми або антиструктурні дефекти – атоми в узлах, які нормально зайняті атомами іншого сорту.
4. Електронні дефекти: вільні електрони у зоні провідності кристалу та електронні дірки у валентній зоні.

Для точкових дефектів найбільш поширена система позначень Крьогера-Вінка. За цією системою атом або дефект позначається його символом (атом – звичайним хімічним символом, вакансія – літерою V), його положення у решітці – підстрочним індексом (міжвузля – літерою i), а ефективний заряд (надлишковий відносно нормальної складової решітки) – у надстрочному індексі. Позитивний ефективний заряд позначається \bullet , негативний – $'$, нейтральний (нульовий) – \times .

Таблиця 1.6.

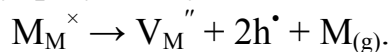
Різні типи точкових дефектів у бінарній кристалічній сполуці MX.

Дефекти	Символьне позначення
Вакансії	$V_M^\times, V_X^\times, V_M', V_X', V_M'', V_X'' \dots$
Міжвузольні атоми	$M_i^\times, X_i^\times, M_i'', X_i'' \dots$
Зміщені атоми	$M_X, X_M \dots$
Асоціати	$(V_M V_X), (X_i V_X) \dots$
Домішкові атоми	$F_M^\bullet, F_i^{\bullet\bullet\bullet} \dots$
Вільні електрони та дірки	e', h'

У табл. 1.6 вказані типові точкові дефекти, що можуть утворитися в бінарному кристалі MX.

Згідно з *квазіхімічним методом* утворення точкових дефектів описують рівняннями, які аналогічні звичайним хімічним реакціям. При написанні квазіхімічних реакцій слід додержуватися виконання таких

принципів: баланс атомів, баланс вузлів, збереження визначеного кристалічною структурою співвідношення вузлів. Наприклад, утворення вакансії металу М у кристалі МХ внаслідок переносу атому М у зовнішню газову фазу описується таким рівнянням:



Рівновага цієї квазіхімічної реакції описується константою рівноваги:

$$K = [V_M''] \cdot [h^{\bullet}]^2 \cdot p_M$$

За допомогою таких виразів для констант рівноваги можна знайти характер залежності концентрацій дефектів від таких параметрів як температура, парціальні тиски компонентів та інше.

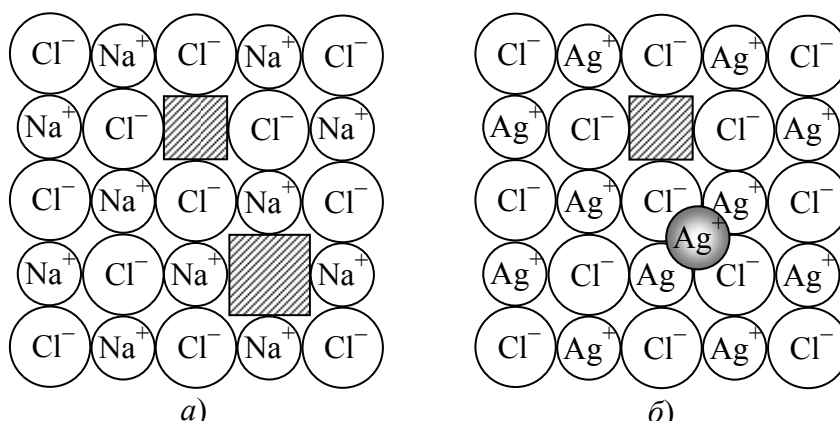
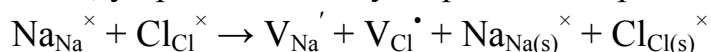


Рис. 1.10. Утворення точкових дефектів за Шоткі (а) і Френкелем (б).

Для історії вивчення точкових дефектів у кристалах важливе значення мають дефекти за Шоткі і Френкелем (рис. 1.10). Дефекти за Шоткі характерні для іонних сполук. Вони являють собою еквівалентну за електричними зарядами комбінацію катіонних та аніонних вакансій. Наприклад, у кристалі NaCl утворюється пара вакансій:



де індексом (s) позначені регулярні атоми на поверхні кристалу. Оскільки у лівій частині рівняння стоїть кристал без дефектів, такий стан у квазіхімічних рівняннях прийнято позначати як «нуль»:

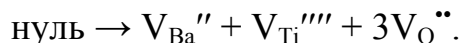


Дефекти за Френкелем являють собою міжвузольний атом і вакансію, що такий атом залишив. Така розупорядкованість спостерігається, наприклад, у кристалі хлориду срібла:



Зверніть увагу, що у бінарних іонних кристалах дефекти за Шоткі і Френкелем не викликають нестехіометрії. Більш складна ситуація

зустрічається у багатокомпонентних кристалах. Наприклад, у титанаті барію BaTiO_3 утворення пари вакансій V_{Ba}'' і V_{O}'' відповідає нестехіометричному дефіциту компонента BaO , що і спостерігається експериментально [Прис]. Стехіометрію не порушує утворення еквівалентних кількостей вакансій у всіх трьох підрешітках:



У реальних кристалах поряд з утворенням точкових дефектів спостерігається як поєднання їх в асоціати, так і утворення структур обумовлених упорядкуванням різних точкових дефектів.

Точкові дефекти мають важливе значення для формування електропровідності, дифузії, оптичних та інших властивостей. Лише за деяких спеціальних обставин їх вдається вивчити спостереженнями за допомогою сучасної електронної мікроскопії. Найбільшу інформацію про точкові дефекти – їх природу, концентрації, розподіл по кристалу – одержують непрямыми експериментальними методами: вивченням залежності електрокінетичних, дифузійних та інших властивостей від різних термодинамічних параметрів.

1.4.2. Координаційні сполуки

Інтенсивний розвиток неорганічної хімії у XIX сторіччі призвів до відкриття значної кількості сполук, будову яких не можна було пояснити існуючими на той час уявленнями, наприклад, уявленнями іонної теорії Берцеліуса. В той час було запропоновано наступну класифікацію солей:

1. Прості солі – вміщують один тип катіонів і один тип аніонів, наприклад: NaCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 ;

2. Подвійні солі – побудовані з двох або більше типів солей; у водних розчинах кожна сіль розчиняється незалежно і визначає властивості розчину, наприклад, алюмокалієві галуни – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

3. Комплексні солі – побудовані з двох або більше типів солей; і у кристалічному стані і у розчині проявляють властивості відмінні від кожної зі складових солей, наприклад: гексаціаноферат(II) калію – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$.

Для пояснення властивостей комплексних сполук було запропоновано декілька різних теорій. Найбільш плідною, поширеною і на теперішній час, виявилася координаційна теорія Вернера (1890 р.). Основна ідея координаційної теорії полягає у тому, що комплексна сполука, як структурний елемент вміщує комплексну

частинку, що складається з центрального атома, який оточений (координований) певною кількістю лігандів. Тому комплексні сполуки називають також координаційними.

Подальший розвиток неорганічної хімії виявив, що комплексоутворення найбільш характерне для *d*-елементів. Вивчення координаційних сполук і на сьогодні є перспективним напрямком розвитку неорганічної хімії.

Хімія комплексних сполук є однією з галузей сучасної хімії, що інтенсивно розвиваються. У зв'язку з цим, поняття "комплексні сполуки" постійно уточнюється і доповнюється.

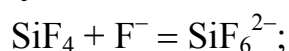
Відповідно до класичного визначення, *комплексні сполуки – це сполуки, до складу яких входять комплексні частинки, що вміщують центральний атом (комплексоутворювач) оточений лігандами.*

За думкою більшості дослідників дане визначення комплексних сполук потребує деяких уточнень:

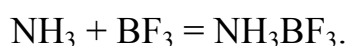
по-перше, комплексоутворювач і ліганди повинні бути стабільними при звичайних умовах;

по-друге, доцільно розглядати такі реакції комплексоутворення, які протікають за звичайних умов.

по-третє, до комплексних сполук слід віднести також продукти приєднання лігандів до молекул:



і продукти взаємодії молекул за донорно-акцепторних механізмом:



Утворення комплексної частинки корисно також розглядати як взаємодію льюїсовської кислоти (центрального атома металу) з деякою кількістю льюїсовських основ (лігандів).

Таким чином, класичне визначення комплексних сполук потребує доповнень:

Комплексні сполуки – це сполуки, до складу яких входять комплексні частинки (комплекси), що вміщують центральний атом (комплексоутворювач) оточений лігандами. Утворення комплексів можна представити як результат взаємодії за донорно-акцепторним механізмом стабільних при звичайних умовах частинок: атомів, іонів або молекул.

Приведене вище визначення вказує, що, наприклад, такі частинки як CH_4 , SO_4^{2-} , NO_3^- та інші недоцільно представляти як комплекси, оскільки

частинки, з яких вони складаються: C^+ і H^- , S^{6+} і O^{2-} , N^{5+} і O^{2-} – при звичайних умовах не існують.

Найбільш характерним комплексоутворення є саме для d -елементів. Наявність значної кількості валентних частково заповнених орбіталей і схильність до утворення ковалентного зв'язку визначає значну кількість комплексних сполук, що утворюють d -елементи.

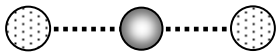
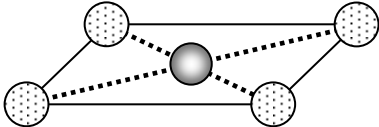
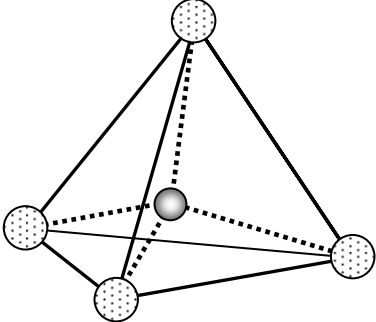
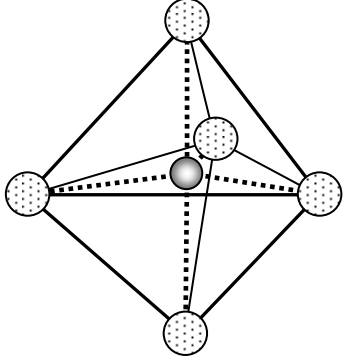
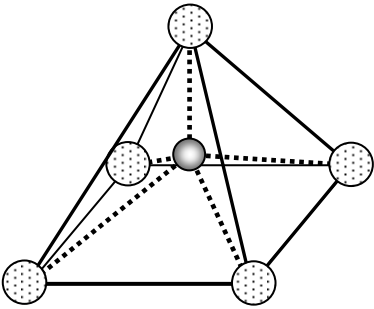
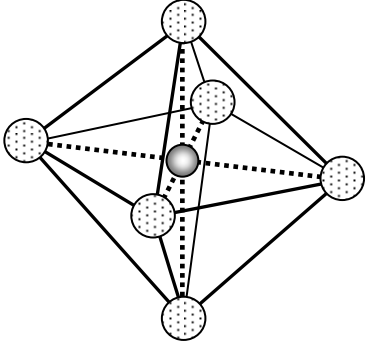
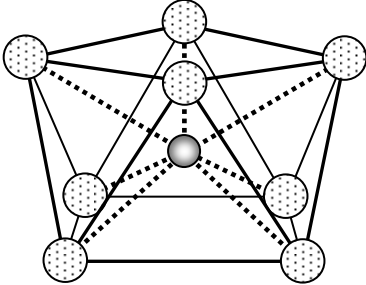
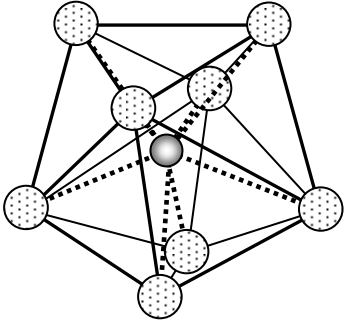
Координаційні числа d -елементів. *Координаційним числом (КЧ)* називають число лігандів, які координуються даним комплексуювачем. КЧ залежить від електронної будови та розмірів центрального атома (чим більший атомний радіус, тим більше КЧ) і лігандів. Число місць, що займає даний ліганд у координаційній сфері центрального атома, називають *дентатністю* ліганда, а той атом у складі останнього, що пов'язаний хімічним зв'язком із комплексуювачем, називають *донорним атомом*. Найпростіші ліганди частіше є монодентатними.

Координаційне число 2 не є особливо характерним і зустрічається лише для деяких комплексів Ag^I , Au^I , Cu^I і Hg^{II} .

Найбільш характерним координаційним числом d -елементів є 4 з тетраедричною конфігурацією. Відома досить значна кількість тетраедричних комплексів, наприклад: $[ZnCl_4]^{2-}$; $[Cd(CN)_4]^{2-}$; $[FeCl_4]^-$; $[Co(SCN)_4]^{2-}$ та інші. Менш характерною є плоска конфігурація з координаційним числом 4. Найбільш часто вона зустрічається у комплексах деяких металів платинової групи: Rh^I , Ir^I , Pt^{II} , Pd^{II} , а також в Au^{III} . Координаційне число 5 зустрічається у комплексах d -елементів рідко і виявлене лише для деяких карбонілів, наприклад, $[Fe(CO)_5]$ і $[Mn(CO)_5]^-$. Зазначені вище комплекси з координаційним числом 5 мають конфігурацію тригональної біпіраміди, або чотирьохкутної призми. Досить часто для d -елементів зустрічається тип координації з координаційним числом 6 з конфігурацією октаедра. Октаедричні комплекси утворюють Ti^{III} , V^{II} , Cr^{III} , Mn^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Co^{III} , Ni^{II} , Ru^{II} , Rh^{III} , Pd^{IV} , Os^{II} , Ir^{III} , Pt^{IV} , Zn^{II} , Cd^{II} , тощо. Координаційні числа вищі за 6 є малохарактерними і зустрічаються лише для деяких d -елементів другого і третього рядів ($M_3^I[ZrF_7]$, $M_4^I[ZrF_8]$). Величина координаційного числа визначається електронною будовою, а також розмірами комплексуювача і лігандів. Приклади типової просторової конфігурації комплексів d -елементів подано у табл. 1.7.

Таблиця 1.7.

Структура і типові приклади комплексів *d*-елементів.

 <p>Лінійна ($KЧ = 2$) Приклади: $[\text{AuCl}_2]^-$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.</p>	 <p>Плоский квадрат ($KЧ = 4$) Приклади: $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.</p>
 <p>Тетраедр ($KЧ = 4$) Приклади: $[\text{FeCl}_4]^-$; $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.</p>	 <p>Тригональна біпіраміда ($KЧ = 5$) Приклади: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$.</p>
 <p>Чотирьохкутна піраміда ($KЧ = 5$) Приклади: $[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$.</p>	 <p>Октаедр ($KЧ = 6$) Приклади: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.</p>
 <p>Квадратна антипризма ($KЧ = 8$) Приклади: $[\text{ReF}_8]^{2-}$; $[\text{TaF}_8]^{3-}$.</p>	 <p>Дельтадодекаедр ($KЧ = 8$) Приклади: $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ у $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.</p>

Стабільність комплексів d -елементів. Теорія кристалічного поля.

Серед монодентатних лігандів найбільш стабільні комплекси з d -

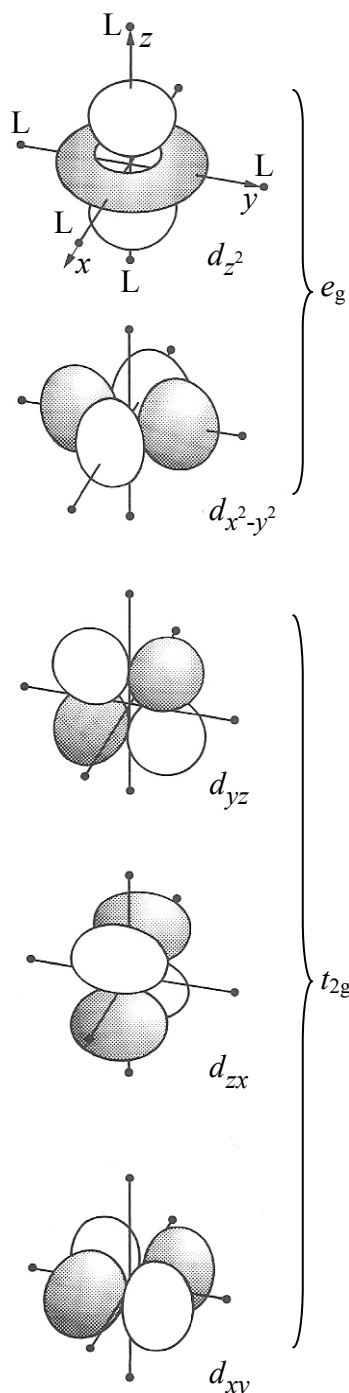


Рис. 1.11. Орієнтація п'яти d -орбіталей відносно лігандів октаедричного комплексу (чорні точки).

елементами утворюють ціанід-іон, аміак, галогенід-іони і деякі інші. Утворення ціанідних комплексів є характерним для елементів підгрупи міді, підгрупи цинку і d -елементів VIII групи. Вказані вище елементи (за виключенням заліза) утворюють також досить стабільні аміачні комплекси. Всі d -елементи утворюють більш-менш стабільні галогенідні комплекси. Найменш характерним комплексо-утворення є для елементів підгрупи скандію і титану. Для даних елементів характерним є утворення фторидних комплексів складу $M_3^I[Э^{III}F_6]$ і $M_4^I[Э^{IV}F_6]$.

Стабільність комплексів визначається їх електронною будовою, важливі особливості якої зручно розглядати з позицій теорії кристалічного поля. У цій теорії неподілена електронна пара донорного атома ліганда розглядається як точковий негативний заряд, який відштовхує електрони на d -орбіталях центрального атома. Результатом є розщеплення енергії d -орбіталей комплексоутворювача і теорія використовує параметри такого розщеплення для визначення розподілу d -електронів по орбіталям, визначення неспарених електронів і далі – пояснення електронних спектрів, стабільності та магнітних властивостей комплексів. Теорія

кристалічного поля підкреслює важливість симетрійних аспектів ключових орбіталей комплексної частинки.

Розглянемо спочатку октаедричний комплекс ML_6 . На рис. 1.11 показано співвідношення між напрямками до лігандів L (чорні точки) і орієнтацією п'яти d -орбіталей центрального атома M. Шість лігандів розташовані вздовж усіх трьох осей декартової системи координат. Максимуми електронної густини двох із п'яти d -орбіталей: d_{x^2} та $d_{x^2-y^2}$ – також розташовані вздовж цих осей. Тому вони сильніше відштовхуються електронною парою ліганда ніж три інші d -орбіталі: d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , максимуми електронної густини яких розташовані між напрямками на донорні атоми лігандів. У рамках симетрійних аспектів математичної теорії груп перші дві орбіталі (d_{x^2} , $d_{x^2-y^2}$) прийнято сумісно позначати e_g , а останні три (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) – t_{2g} . Результати такого простого розгляду призводять до енергетичної діаграми d -орбіталей (рис. 1.12), на якій тричі вироджений рівень t_{2g} лежить нижче двічі виродженого рівня e_g . Величина відстані між рівнями Δ_o називається *параметром розщеплення поля лігандів* (індекс о означає тут октаедричне поле).

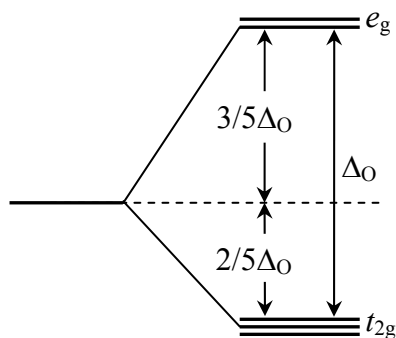


Рис. 1.12. Розщеплення d -орбіталей в октаедричному комплексі.

Загально прийнято приймати за нуль середню енергію d -орбіталей (тобто енергію нерозщеплених d -орбіталей у симетричному сферичному оточенні, як для вільного атома). Оскільки маємо вироджений триплет t_{2g} і дублет e_g орбіталей, t_{2g} орбіталі лежать на $(2/5)\Delta_o$ нижче, а e_g орбіталі – на $(3/5)\Delta_o$ вище за середню енергію (рис. 1.12).

Часто величина параметра розщеплення Δ_o відповідає енергії фотона у видимій частині електромагнітного спектру. Це пояснює той факт, що сполуки d -елементів часто мають інтенсивне забарвлення у кристалічному стані, а також у розчині. Як приклад, на рис. 1.13 наведено спектр оптичного поглинання октаедричного комплексу – гідратованого іону $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ з електронною конфігурацією $4s^0 3d^1$. Максимум поглинання на частоті $\tilde{\nu} = 20300 \text{ см}^{-1}$ відповідає довжині хвилі $\lambda = 1/\tilde{\nu} = 4,92 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 492 \text{ нм}$ у синій частині видимого спектру. Сильне поглинання спостерігається і на інших частотах оптичного діапазону, тому розчин, який містить іони $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, виглядає темносинім у розсіяному світлі. Один максимум у спектрі також відповідає лише одному d -електрону в структурі іону. Тоді частоту максимального поглинання можна однозначно зіставити з

енергією електронного переходу $t_{2g} \rightarrow e_g$ і обчислити величину параметра розщеплення Δ_O :

$$\Delta_O = ch\tilde{\nu} = (2,997 \cdot 10^{10} \text{ см/с}) \cdot (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}) \cdot 20300 \text{ см}^{-1} = 4,03 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

або $\Delta_O = (4,03 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) (1 \text{ eV} / 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) = 2,52 \text{ eV}$.

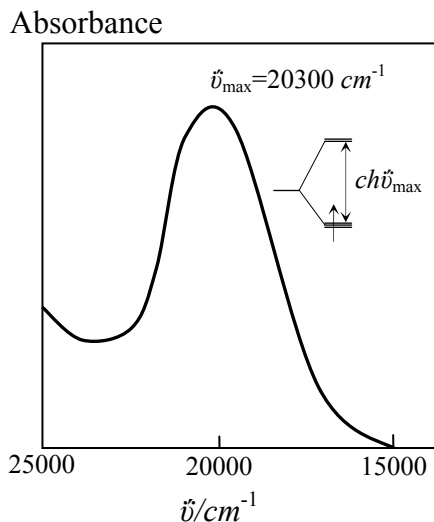


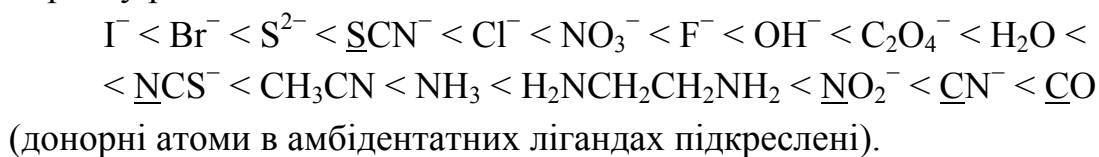
Рис. 1.13. Спектр оптичного поглинання $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_3]^{3+}$.

Таким чином можна із електронних спектрів одержати величини параметрів розщеплення кристалічного поля. Часто величини параметрів розщеплення також приводять в одиницях частоти – обернених сантиметрах (см^{-1}).

Якщо комплексоутворювач має електронну конфігурацію d^0 або d^{10} , то переходи електронів $t_{2g} \rightarrow e_g$ неможливі за відсутності або електронів, або вакантних орбіталей. Тому розчини комплексів з такими центральними іонами як Sc(III), Cd(II), Zn(II), Cu(I) не поглинають світла у

видимій частині спектра і безбарвні.

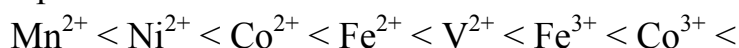
Вивчення електронних спектрів показало, що існують систематичні зміщення максимумів поглинання у залежності від типу лігандів. Більш того, однаковий порядок зміщень спостерігається на різних комплексоутворювачах. Це дозволило запропонувати так званий *спектрохімічний ряд* лігандів, в якому енергії переходів зростають у порядку розміщення лігандів:



Величини Δ_O також систематично залежать від виду центральних атомів металу. Взагалі важко визначити, що даний ліганд створює сильне або слабе поле ліганда, незважаючи на вид центрального атома. Найбільш характерними є такі тенденції:

- Δ_O зростає із зростанням ступеня окиснення металу;
- Δ_O зростає при зміщенні униз по підгрупі.

Можна вказати на такий спектрохімічний ряд для металічних іонів у ролі комплексоутворювачів:





Розщеплення енергій d -орбіталей в електростатичному полі лігандів створює можливість зміни сумарної енергії центрального атома в залежності від розподілу електронів по орбіталям. Енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) є енергія електронної конфігурації іона перехідного металу в комплексній частинці відносно середньої енергії d -орбіталей (енергії d -орбіталей у вільному атомі). Прийнято ЕСКП виражати в одиницях параметра розщеплення Δ_0 . Очевидно (рис. 1.11), що розміщення електрона на t_{2g} орбіталі стабілізує іон металу (зменшує енергію) на $(2/5)\Delta_0$, а розміщення на e_g – дестабілізує на $(3/5)\Delta_0$. Для електронної конфігурації $t_{2g}^x e_g^y$ енергія стабілізації дорівнює:

$$\text{ЕСКП} = (-0,4x + 0,6y) \Delta_0$$

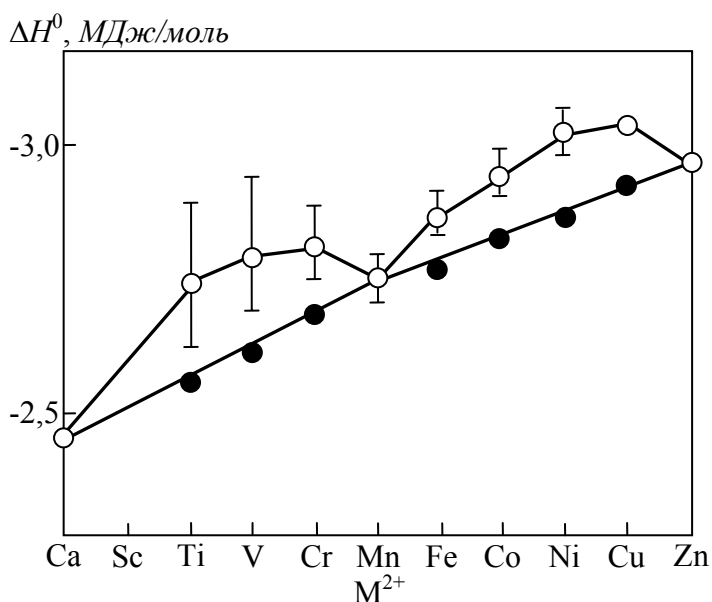


Рис. 1.14. Ентальпії гідратації іонів M^{2+} першого ряду d -елементів. Чорними точками показані величини з відрахуванням ЕСКП.

Прикладом впливу ЕСКП на енергію комплексних сполук може служити характер зміни ентальпії гідратації іонів M^{2+} вздовж першого ряду d -елементів (рис. 1.14). Чорними символами показані більші по абсолютній величині енергії гідратації за відрахуванням ЕСКП. Практично лінійна зміна таких величин відповідає зростанню сили зв'язку центрального атома з

лігандами H_2O зліва направо по IV періоду. Хвилеподібний характер зміни експериментальних значень ентальпії гідратації (білі кружки) пов'язаний з вкладом ЕСКП, що змінюється в залежності від розподілу d -електронів по t_{2g} та e_g рівням.

В октаедричних комплексах перший, другий і третій d -електрони згідно з правилом Хунда займають послідовно нижчі по енергії орбіталі t_{2g} : Ti^{3+} (t_{2g}^1), Ti^{2+} (t_{2g}^2), V^{2+} (t_{2g}^3). Ці електронні конфігурації мають послідовно зростаючі величини ЕСКП: $-0,4\Delta_0$, $-0,8\Delta_0$, $-1,2\Delta_0$. Четвертий електрон, необхідний для створення конфігурації d^4 має альтернативні варіанти розміщення по розщепленим орбіталям d -підрівня: $t_{2g}^3 e_g^1$ або t_{2g}^4 (рис.

1.15). Величини ЕСКП відповідно складають: $[3 \cdot (-0,4\Delta_O) + 1 \cdot 0,6\Delta_O] = -0,6\Delta_O$ і $-1,6\Delta_O$. Але у другому випадку (t_{2g}^4) на одній із трьох орбіталей t_{2g} розміщується пара $\uparrow\downarrow$, а для цього необхідно подолати енергію спарення P – енергію сильного кулонівського відштовхування двох електронів. Отже,

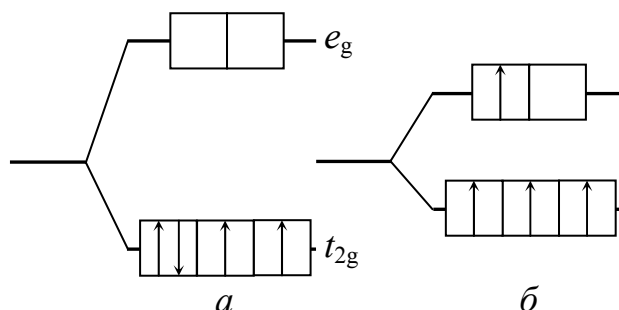


Рис. 1.15. Електронні конфігурації d^4 у сильному (а) і слабкому (б) октаедричному полі.

сумарна енергія стабілізації у цьому випадку $(-1,6\Delta_O + P)$. Конфігурація $t_{2g}^3 e_g^1$ має чотири неспарених паралельних спіна, а t_{2g}^4 – тільки два. Для d^4 перша конфігурація із вказаних є високоспіною, а друга – низькоспіною. Яка

конфігурація реалізується залежить від співвідношення між $(-0,6\Delta_O)$ і $(-1,6\Delta_O + P)$.

Високоспінова конфігурація реалізується, якщо

$$(-0,6\Delta_O) < (-1,6\Delta_O + P),$$

тобто за умови *слабкого поля* (малого параметра розщеплення Δ_O):

$$\Delta_O < P.$$

У загальному випадку *високоспіною* називають електронну конфігурацію комплексу з максимально можливою (за умови виконання принципу Паулі та правила Хунда) кількістю орбіталей із неспареними електронами, а *низькоспіною* – конфігурацію з максимальною кількістю орбіталей зі спареними електронами. Умові сильного поля задовольняють ліганди у кінці спектрохімічного ряду, умові слабкого поля – ліганди на його початку. Так, NO_2^- , CN^- і CO є лігандами сильного поля, а галогеніди, SCN^- і H_2O – ліганди слабкого поля.

Розглянемо електронну будову двох октаедричних комплексів двохвалентного заліза: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рис. 1.16). В катіоні $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ молекули ліганда H_2O створюють слабе кристалічне поле ($\Delta_O = 10450 \text{ см}^{-1}$). Тому всі електрони вихідної $3d^6$ конфігурації розміщуються без обмежень спочатку по одному по всім t_{2g} і e_g орбіталям. Комплексний іон є високоспіновим. Він має чотири неспарених електрона і є парамагнітним.

В аніоні $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ліганди CN^- створюють сильне поле ($\Delta_O = 33000 \text{ см}^{-1}$) і всі $3d^6$ електрони розміщуються на більш енергетично вигідних t_{2g} орбіталях. Переходи $t_{2g} \rightarrow e_g$ неможливі через занадто велику величину

бар'єру Δ_0 . Даний комплексний аніон є низькоспіновим, в ньому немає неспарених електронів і він є *діамагнітним*.

Встановлено, що для тетраедричних комплексів параметр

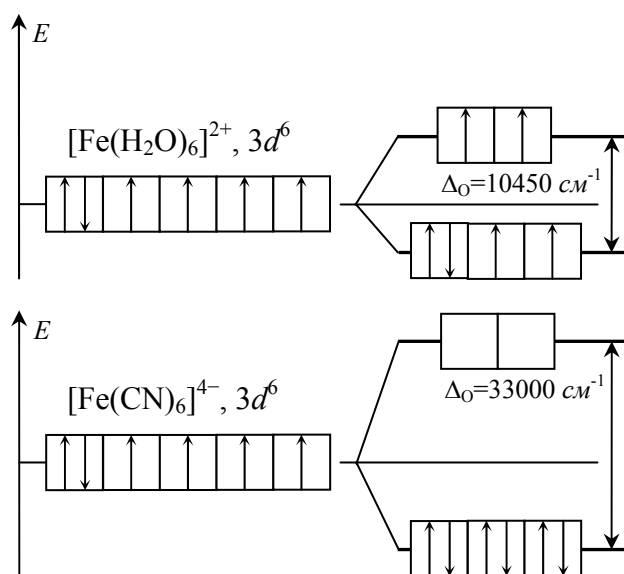


Рис. 1.16. Електронні конфігурації іонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

розщеплення Δ_T значно менший за Δ_0 (для даних центральних атомів і лігандів). Практично немає лігандів здатних створити електростатичне поле досить сильне, щоб заборонити переходи між розщепленими d -орбіталями. Тому звичайно тетраедричні комплекси є високоспіновими.

Подальшим розвитком стала *теорія поля лігандів*, яка в протилежність теорії кристалічного поля враховує ковалентний характер зв'язків

центрального атома з лігандами і цілком базується на використанні метода молекулярних орбіталей.

1.4.3. Металокластери

Традиційний погляд на хімію металів звичайно охоплює сполуки з більш-менш іонним характером зв'язку у невисоких та переважно ковалентним зв'язком у високих ступенях окиснення, а також комплексні сполуки з одним центральним атомом. Подальшій розвиток хімії, особливо сучасних засобів структурних досліджень, виявив значну кількість сполук з безпосереднім хімічним зв'язком атомів металу між собою. Однією із перших синтезованих сполук такого типу був хлорид танталу $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1907 р.). У цій сполуці металічний остов із шести атомів танталу (ядро кластеру) складає октаедр з більш короткими зв'язками метал-метал ніж у металічному танталі.

Вперше термін "кластери" (від англійського *cluster* – рій) для позначення хімічних сполук, що вміщують два або більше атомів d -металу, які безпосередньо утворюють між собою хімічний зв'язок, запропонував (1964 р.) видатний хімік професор Ф.А.Коттон. У подальшому цей термін набув більш широкого змісту і використовується для позначення сполук

будь-яких елементів, що вміщують остов із гомоядерних ланцюгів, каркасів, циклів і поліедрів.

До металокластерів відносять молекулярні комплекси, що вміщують два або більше атомів металу, які безпосередньо зв'язані хімічними зв'язками.

Деякі хіміки обмежують визначення металокластерів вимогою формування трикутних або більших замкнутих металевих каркасів. Таке визначення виключає двоядерні або лінійні $M - M - M$ сполуки.

Металокластери звичайно відрізняють також від так званих кейдж-сполук, у яких металічні атоми остову пов'язані скоріше за допомогою місткових лігандів, а не безпосередніх зв'язків $M - M$.

Хоча термін "кластери" став широко використовуватись не так давно, саме поняття невеликої групи атомів, молекул або іонів не є новим для хімії: наприклад, утворення зародків при кристалізації або гетерогенних хімічних перетвореннях, кластери дефектів кристалічної решітки, адсорбовані асоціати та інше. Сьогодні стає зрозумілою роль кластерів як однієї із важливих форм організації речовини на шляху від окремих атомів до конденсованого стану.

Металокластери здатні утворювати елементи усіх електронних сімейств, але найбільш характерна ця властивість саме для d -елементів. Існує глибока аналогія між металокластерами та сполуками таких неметалічних елементів як бор або фосфор (P_4).

Хімічний склад кластерів можна виразити загальною формулою M_mL_n . За кількістю атомів у складі угруповання розділяють такі групи кластерів:

- малі кластери $m/n < 1$, звичайно $m \leq 12$;
- середні кластери $m/n \sim 1$, $m < 150$;
- великі кластери $m/n > 1$, $m < 150$;
- гігантські кластери, $m > 150$.

У металокластерах ліганди стабілізують металічний остов. За типом ліганду можна дати таку класифікацію кластерів:

- металокластери з π -донорними лігандами у початкових частинах рядів d -елементів, у підгрупах IIIВ – VIВ, а також у лантаноїдів та актиноїдів);

- металокластери з π -акцепторними лігандами в підгрупах d -елементів VIIВ – IB;

- безлігандні (оголені) кластери у *p*-блоці елементів (переважно у підгрупах IVA – VIA).

Остання група включає як кластери неметалів (P₄, фулерен C₆₀), так і металокластери (Pb₅²⁻, Sn₉⁴⁻).

Переважає більшість досліджених металокластерів *d*-елементів належить до наступних класів неорганічних сполук:

- нижчі галогеніди і нижчі оксиди;
- багатоядерні карбоніли.

Утворення галогенідних і оксидних кластерів є найбільш характерним для *d*-елементів II і III рядів, V-VII груп, а саме: Nb, Ta, Mo, W, Te, Re.

Кластерні галогеніди і оксиди утворюють *d*-елементи, що характеризуються значними величинами ентальпії атомізації простих речовин, тобто ті елементи, які мають найбільш міцні зв'язки метал-метал. Для вказаних елементів у нижчих ступенях окиснення енергії, що виділяється при утворенні відносно невеликої кількості зв'язків M–Hal, або M–O, виявляється недостатньою для руйнування всіх зв'язків M–M. Вказані фактори і визначають схильність деяких *d*-елементів до утворення кластерів.

Утворення карбонілів (комплексів, до складу яких як ліганд входить молекула CO) також найбільш характерне для *d*-елементів VI-VIII груп.

Утворення стабільних карбонілів обумовлено наступними основними факторами:

- здатністю *d*-елементів до утворення ковалентних зв'язків метал-ліганд і метал-метал;
- здатністю молекули CO до утворення σ - і π -зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, що потребує наявності в атомах *d*-елементів певної кількості валентних електронів і вільних валентних орбіталей.

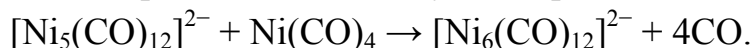
Синтез і будова металокластерів. Кластерні галогеніди і оксиди можна отримати методами, які звичайно використовують при синтезі сполук у нижчих ступенях окиснення елементів – при безпосередній взаємодії металів з молекулярними галогенами або киснем, при відновленні вищих галогенідів або оксидів.

Карбоніли утворюються при нагріванні порошкоподібних металів у атмосфері CO до температур 150-200 °C. При подальшому нагріванні карбоніли розкладаються з утворенням металу і оксиду вуглецю(II).

Неповна втрата CO веде до синтезу металокластеру з більшим числом атомів металу в ядрі. Прикладом подібної реакції може бути утворення додекакарбонілу тетракобальту:



Ця реакція перебігає, хоча і не швидко, навіть за кімнатної температури, але при цьому кінцевий продукт звичайно містить домішок вихідної речовини. Більш контрольований синтез може бути проведений шляхом конденсації карбонільного аніону і нейтрального комплексу:



Характерними реакціями металокомплексів є заміщення лігандів, фрагментація і протонування.

Будова металокомплексів залежить від розподілів у них хімічних зв'язків і часто визначається так званими *магічними числами валентних електронів*, які диктують геометрію металічного остову.

Ще у 1920-х роках англійський хімік Н.В.Сіджвік помітив, що такий карбоніл металу як $\text{Ni}(\text{CO})_4$ має таке ж загальне число валентних електронів як і інертний газ, який стоїть у кінці того ж IV періоду (Kr). Він сформулював для *d*-елементів *правило 18 електронів* аналогічно відомому правилу октету для елементів 2 і 3 періодів.

Таблиця 1.8.

Кореляція між структурою і числом валентних електронів у кластері.

Число електронів і структура металічного остову	Число валентних електронів кластеру	Приклад
1. Єдиний центральний атом	18 34	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
2. Лінійна	48	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$
3. Трикутник	60	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$
4. Тетраедр	62	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}]^{2-}$
Метелик	64	$\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8$
Квадрат	72	$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$
5. Тригональна біпіраміда	74	$\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$
Квадратна піраміда	86	$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$
6. Октаедр	90	$[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$
Тригональна призма		

При підрахунку валентних електронів кожний атом металу і ліганд вважається нейтральним. Якщо комплекс заряджений, ми просто додаємо

(для аніонів), або віднімаємо (для катіонів) відповідне число електронів. Для лігандів враховуємо лише число електронів, яке він постачає як донор на утворення донорно-акцепторного зв'язку з атомом металу. Наприклад, у пентакарбонілі заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ вісім валентних електронів Fe ($4s^2 3d^6$) і десять електронів, що дають на зв'язок п'ять лігандів CO, дають у сумі саме 18.

Як встановили пізніше Уейд, Мінгос і Лаухер, існують кореляційні співвідношення між загальним числом валентних електронів у комплексі і будовою його ядра (табл. 1.8).

Для прикладу розглянемо будову карбонільного металокластеру $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (рис. 1.17). У цьому кластері 48 валентних електронів: по вісім від кожного з трьох атомів Os ($6s^2 5d^6$) і по два від кожного з 12 π -акцепторних лігандів, тобто $3 \times 8 + 12 \times 2 = 48$. Металічні атоми осмію

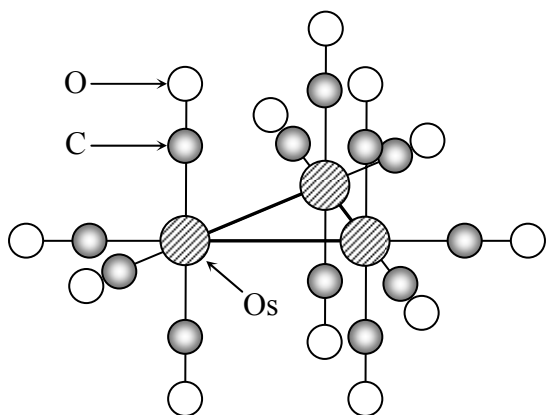


Рис. 1.17. Будова кластеру $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

утворюють трьохатомний цикл у формі рівнобічного трикутника з довжиною зв'язку $d(\text{Os}-\text{Os}) = 0,2877$ нм. Кожний з атомів металу зв'язаний з чотирма карбонільними групами, дві з яких лежать у площині металоциклу, а дві інших перпендикулярні цій площині. Координація ліганда CO здійснюється через атом вуглецю. За цією ознакою карбонільні комплекси d -елементів відносяться до органометалічних сполук. Електронна конфігурація молекули CO в рамках методу молекулярних орбіталей виглядає так: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0 6\sigma^0$ [ПрМО]. При утворенні зв'язків з металічним остовом молекула CO виконує роль π -акцептора і σ -донора за

рахунок відповідно вакантних 2π -орбіталей атома вуглецю і незв'язуючої 5σ молекулярної орбіталі.

Зразок галогенідного шестиядерного кластеру наведений на рис. 1.18. Кластер $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ має остов у формі тетраедра.

До складу хімічних сполук галогенідні кластери можуть входити або як молекулярні іони, або як

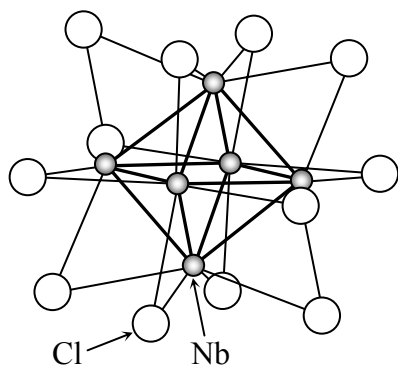


Рис. 1.18. Будова кластеру $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$.

комплексоутворювачі. Серед відомих кластерних оксидів найбільш поширеними є двоядерні. При звичайних умовах кластерні оксиди є кристалічними, термічно стабільними речовинами з немолекулярною будовою.

Поряд із значним теоретичним інтересом, металокластери грають важливу роль у прикладних застосуваннях. Кластери *d*-елементів виявляють каталітичну активність у багатьох хімічних реакціях. На їх основі створюється нове покоління каталітичних систем – кластери, які спеціальним способом нанесені на поверхню носіїв, таких як оксиди кремнію, алюмінію та інших металів, полімерів із модифікованою поверхнею. Наприклад, на металокластері складу $\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{CO})_{22}$ вперше вдалося провести реакцію прямого синтезу аміаку у м'яких умовах.

Металокластери виявилися корисними для моделювання та вивчення електрохімічних процесів, а також фізикохімічних процесів на різних поверхнях твердих тіл. Значною є роль кластерів у біохімічних процесах, таких як фотосинтез, фіксація азоту та інші.

1.4.4. Бінарні сполуки

Загальною закономірністю для бінарних сполук *d*-елементів є поступовий перехід від сполук з суттєвою часткою іонного типу хімічного зв'язку для нижчих ступенів окиснення (наприклад: Cu_2O , FeO , Cr_2O_3) до сполук з полярним ковалентним типом хімічного зв'язку для вищих ступенів окиснення (наприклад: RuO_4 і OsO_4). Характер хімічного зв'язку у бінарних сполуках визначається також і властивостями неметалів. При зменшенні електронегативності неметалу доля ковалентної складової хімічного зв'язку зростає. Так при звичайних умовах TiF_4 характеризується іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку і тому являє собою кристалічну солеподібну речовину, а TiCl_4 – полярним ковалентним типом хімічного, має молекулярну будову і при звичайних умовах знаходиться у рідкому стані.

Таблиця 1.9.

Кислотно-основні і окисно-відновні властивості оксидів ванадію.

ступінь окиснення	формула оксиду	кислотно-основні властивості	окисно-відновні властивості
+2	VO	основний	сильний відновник
+3	V_2O_3	переважають основні	відновник
+4	VO_2	амфотерний	відновник і окисник
+5	V_2O_5	переважають кислотні	окисник

Зі збільшенням ступеню окиснення для бінарних сполук спостерігається закономірне підсилення кислотних і окисних властивостей. Як приклад можна привести кислотно-основні і окисно-відновні властивості оксидів ванадію (табл.1.9).

Бінарні сполуки *d*-елементів (за виключенням сполук з молекулярною будовою) належать до так званих нестехіометричних сполук, або сполук перемінного складу.

Серед бінарних сполук *d*-елементів найбільше значення мають оксиди, сульфіді і галогеніди.

Оксиди. Практично всі оксиди *d*-елементів характеризуються іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку і при звичайних умовах існують у вигляді кристалічних речовин з немoleкулярною будовою. Виключення складають лише оксиди Mn_2O_7 , RuO_4 і OsO_4 , які мають молекулярну будову.

Найбільш поширеними методами отримання оксидів *d*-елементів є або безпосередня взаємодія металу з молекулярним киснем:



або дегідратація гідроксидів при нагріванні, наприклад:



Оксиди *d*-елементів за деякими виключеннями у воді практично не розчиняються. Серед основних оксидів при звичайних умовах з водою реагує лише оксид лантану La_2O_3 . Серед кислотних оксидів з водою реагують CrO_3 і Mn_2O_7 з утворенням відповідних гідроксидів H_2CrO_4 і $HMnO_4$. Тетраоксид осмію OsO_4 добре розчиняється у воді але певні хімічні сполуки при взаємодії не утворюються.

Переважає більшість оксидів *d*-елементів є термічно стабільними сполуками. До термічно нестабільних відносяться оксиди Ag, Au, Hg і оксиди елементів платинової групи. При нагріванні вказані оксиди легко розкладаються на молекулярний кисень і відповідний метал. До найбільш термічно стабільних оксидів належать оксиди: TiO_2 ($t_{пл.} = 1870 \text{ } ^\circ C$), ZrO_2 ($t_{пл.} = 2850 \text{ } ^\circ C$), HfO_2 ($t_{пл.} = 2900 \text{ } ^\circ C$), Nb_2O_5 ($t_{пл.} = 1490 \text{ } ^\circ C$), Ta_2O_5 ($t_{пл.} = 1870 \text{ } ^\circ C$) і деякі інші.

Сульфіді. Сульфіді *d*-елементів за властивостями подібні до відповідних оксидів, але мають і свої особливості. Для вищих ступенів окиснення відома значно менша кількість сульфідів, що пов'язано як з

відновними властивостями, так і з величиною іонного радіусу сульфід-іону S^{2-} . Наприклад, для заліза(III) добре відомий оксид Fe_2O_3 , а сульфід Fe_2S_3 – не відомий, оскільки залізо(+3) окиснює сірку(-2). Вищі сульфідні відомі для елементів підгрупи скандію, титану, для Tc і Re. До специфічних властивостей сульфідів слід також віднести схильність сірки до утворення ланцюгів $(-S-)_n$, серед яких найбільш характерною є персульфідна (дисульфідна) група $(-S-S-)$. Прикладом сполуки, що вміщує персульфід-

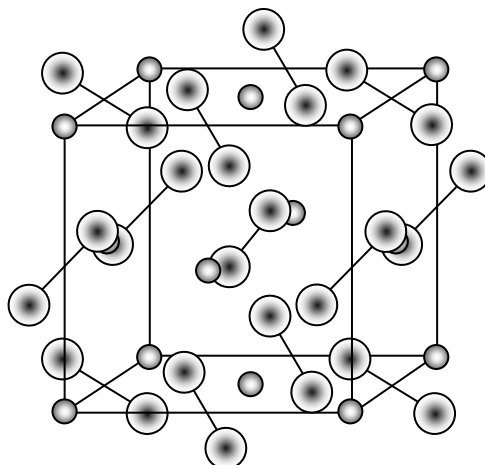
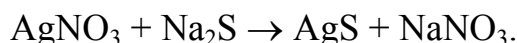
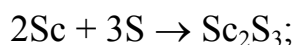


Рис. 1.19. Структура піриту FeS_2 .

іон S_2^{2-} може бути персульфід заліза(II) (пірит) FeS_2 (рис. 1.19).

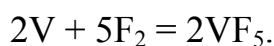
Звичайно сульфідні отримують або при безпосередній взаємодії простих речовин, або за обмінними реакціями у розчинах електrolітів, наприклад:



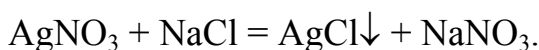
Всі сульфідні d -елементів є нерозчинними у воді. Сульфідні елементів підгрупи скандію при взаємодії з водою гідролізуються повністю.

Галогеніди. У нижчих ступенях окиснення галогеніди d -елементів є солеподібними кристалічними речовинами у вищих – мають молекулярну будову і являють собою або леткі кристалічні речовини, або рідини і гази. Загальною закономірністю є також збільшення реакційної здатності галогенідів при збільшенні ступеня окиснення d -елемента. Максимальний ступінь окиснення d -елементів у складі галогенідів дорівнює +6.

Найбільш поширеним методом отримання галогенідів d -елементів є безпосередня взаємодія простих речовин, наприклад:



В окремих випадках малорозчинні галогеніди отримують за обмінними реакціями у розчинах електrolітів:



Переважає більшість галогенідів у нижчих ступенях окиснення *d*-елементів добре розчиняється у воді. Серед малорозчинних слід зазначити хлорид, бромід і йодид срібла. Зі збільшенням ступеню окиснення *d*-елементів зростає і схильність галогенідів до реакцій гідролізу.

Карбоніли. До карбонілів відносять комплекси, до складу яких як ліганд входить молекула оксиду вуглецю(II) CO. Елементи, що утворюють карбоніли вказано у табл. 1.10.

Таблиця 1.10.

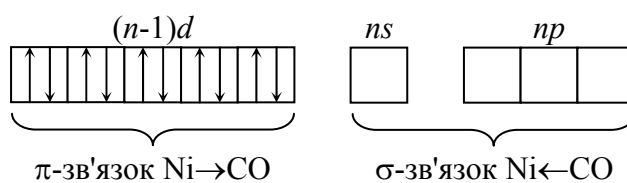
Карбоніли *d*-елементів.

Період	Підгрупа											
	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b		
IV	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
V	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		
VI	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		

Умовні позначення:

-  — елемент утворює карбоніли
-  — елемент утворює мало стійкі карбоніли
-  — елемент не утворює карбонілів

Хімічний склад і будова карбонілів пояснюється особливостями електронної будови *d*-елементів і молекули оксиду вуглецю(II). В карбонілах хімічний зв'язок утворюється за рахунок донорно-акцепторної взаємодії орбіталей *d*-елементів і молекул CO. Вакантні валентні орбіталі атомів *d*-елементів утворюють σ -зв'язки з молекулами CO. В даному випадку молекула CO відіграє роль донора, а атом металу – роль акцептора електронної пари ($\text{M} \leftarrow \text{CO}$). Електронні пари на валентних орбіталях *d*-елементів утворюють π -зв'язки з молекулами CO. При утворенні π -зв'язку навпаки атом металу відіграє роль донора, а молекула CO – акцептора електронної пари ($\text{M} \rightarrow \text{CO}$). У даному випадку виникає ситуація, зворотна звичайній кислотно-основній взаємодії за Льюїсом. Подібний хімічний зв'язок називають *дативним* (*back donation*).

Рис. 1.20. Утворення хімічного зв'язку у $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Найбільш стійкими виявляються карбоніли, в яких сума валентних електронів центрального атому і лігандів дорівнює стабільній

вісімнадцятиелектронній конфігурації. Утворення хімічного зв'язку у моноядерних карбонілах, наприклад $\text{Ni}(\text{CO})_4$ можна представити за схемою на рис. 1.20.

Атом нікелю з нормального стану $\text{Ni } 3d^8 4s^2$ переходить у валентний стан $\text{Ni}^* 3d^{10} 4s^0$. В результаті гібридизації утворюються чотири вакантні sp^3 гібридні орбіталі, які використовуються для утворення σ -зв'язків.

Таким чином, у моноядерних карбонілах кількість вакантних валентних орбіталей визначає кількість σ -зв'язків і, відповідно, кількість координованих лігандів – молекул CO . Вказані закономірності поширюються і на інші d -елементи, що мають парну кількість валентних електронів. Так, для елементів підгрупи заліза відомі карбоніли складу $\text{Zn}(\text{CO})_5$, а для елементів підгрупи хрому – $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Щодо d -елементів з непарною кількістю валентних електронів, то для них стійка вісімнадцяти електронна конфігурація виникає за рахунок утворення або поліядерних карбонілів (кластерів), або заряджених карбонільних комплексів. Як приклад, можна привести $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$. При утворенні поліядерних карбонілів за рахунок непарних електронів утворюються зв'язки метал-метал. Наприклад, утворення хімічних зв'язків у $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ можна проілюструвати схемою на рис. 1.21.

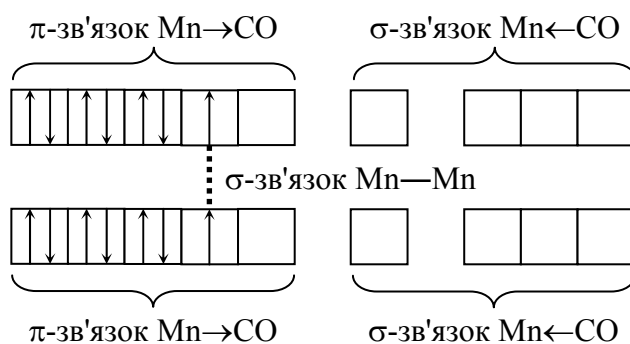


Рис. 1.21. Утворення хімічного зв'язку у $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Відомі також карбоніли з містковими групами CO . Як приклад, можна привести будову октакарбонілу дикобальту $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (рис. 1.22).

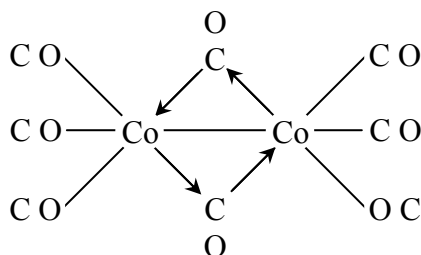


Рис. 1.22. Будова октакарбонілу дикобальту $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Особливістю місткових карбонілів є утворення σ -зв'язків $M \rightarrow CO$, тобто зв'язків в яких молекула CO відіграє роль акцептору електронної пари (рис. 1.23).

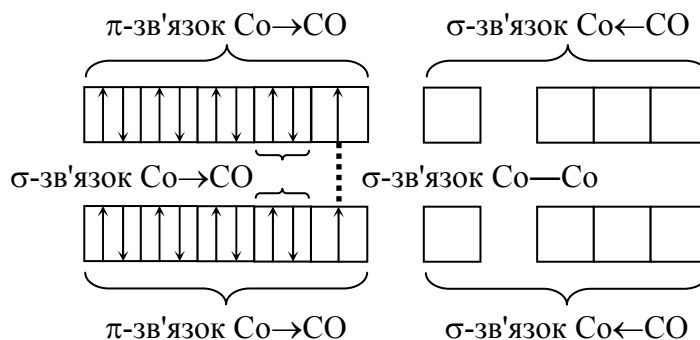


Рис. 1.23. Утворення хімічного зв'язку у $Co_2(CO)_8$.

Таким чином, утворення стабільних карбонілів обумовлено наступними основними факторами:

- здатністю d -елементів до утворення ковалентних зв'язків метал-ліганд і метал-метал;
- здатністю молекули CO до утворення σ - і π -зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, що потребує наявності в атомах d -елементів певної кількості валентних електронів і вільних валентних орбіталей.

Зазначеним факторам задовольняють d -елементи, які розташовані в V-VIII групах періодичної системи.

1.5. Біохімічні властивості d -елементів

На сучасному етапі розвитку біохімії існує декілька типів класифікації біохімічних властивостей елементів. Хімічні елементи, що входять до складу живих організмів прийнято класифікувати за біологічною роллю і вмістом. Перехідні елементи відносяться до мікро- і ультрамікроелементів, серед яких наявні як біогенні, так і абіогенні елементи.

Класифікація за біологічною роллю:

біогенні елементи – елементи, які утворюють хоча б одну сполуку, що є необхідною для життєдіяльності організмів;

абіогенні елементи – елементи, які не утворюють сполук необхідних для життєдіяльності організмів.

Часто виділяють, ще одну групу – так звані *брейн-елементи*, тобто елементи, біохімічні властивості яких не визначено. Біогенні і абіогенні елементи також розділяють на декілька груп.

Класифікація біогенних елементів:

органогени – елементи, вміст яких становить приблизно 97% (С, Н, О, N, P, S);

елементи електролітного фону (Na, K, Ca, Mg, Cl);

мікроелементи – елементи, що входять до складу активних центрів ферментів (переважно металоферменти, які утворюють *d*-елементи).

Класифікація абіогенних елементів:

нейтральні (індиферентні) – суттєво не впливають на життєдіяльність організмів;

конкуренти – конкурують з біогенними елементами;

агресивні – викликають порушення процесів життєдіяльності у дуже низьких концентраціях.

Класифікація елементів за вмістом у живих організмах:

макроелементи – вміст більше ніж 0,01%;

мікроелементи – вміст 10^{-3} – 10^{-5} %;

ультрамикроелементи – вміст менше ніж 10^{-5} %.

Біохімічні властивості *d*-елементів узагальнено у вигляді табл. 1.11.

Таблиця 1.11.

Біохімічні властивості *d*-елементів.

Період	Підгрупа													
	3b	4b	5b	6b	7b	8b				1b	2b			
IV	Sc	Ti	?	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			
V	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				
VI	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				

Умовні позначення:

-  — біогенні елементи
-  — абіогенні малотоксичні елементи
-  — абіогенні токсичні елементи
-  — абіогенні високотоксичні елементи
-  — біохімічні властивості остаточно не встановлено

Слід зауважити, що приведена вище класифікація є первинною і необхідна як основа для подальшого вивчення біохімічних властивостей *d*-елементів.

2. ПІДГРУПА СКАНДІЮ

2.1. Загальна характеристика елементів підгрупи скандію

Найбільш характерним для елементів підгрупи скандію є ступінь окиснення +3. Зі збільшенням порядкового номеру по ряду Sc-Y-La спостерігається зменшення електронегативності, потенціалу іонізації і збільшення ковалентного $R(\text{Э})$ та іонного $R(\text{Э}^{3+})$ радіусів, що у свою чергу призводить до підсилення металічних властивостей вказаних елементів.

Найважливіші властивості елементів підгрупи скандію приведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

Властивості атомів елементів підгрупи скандію.

Елемент, електронна конфігурація	$R(\text{Э}), \text{нм}$	$R(\text{Э}^{3+}), \text{нм}$	EH	I_n, eV		
				I_1	I_2	I_3
${}_{21}\text{Sc}$ [Ar] $3d^1 4s^2$	0,160	0,083	1,3	6,56	12,80	24,58
${}_{39}\text{Y}$ [Kr] $4d^1 5s^2$	0,180	0,097	1,3	6,22	12,24	20,52
${}_{57}\text{La}$ [Xe] $5d^1 6s^2$	0,188	0,104	1,1	5,56	11,06	19,18

Характер залежностей атомних та іонних радіусів, електронегативності і енергії іонізації від порядкового номеру для елементів підгрупи скандію є подібним до відповідних залежностей для елементів головних підгруп, що пояснюється наявністю лише одного d -електрона на $(n-1)d$ -підрівні.

2.2. Знаходження у природі і отримання

Скандій, ітрій і лантан належать до розсіяних елементів і самостійних родовищ не утворюють. Скандій, як правило, входить до силікатних, оксидних, фосфатних, карбонатних і деяких інших гірських порід з вмістом від 0,0001 до 6 %. Слід зазначити, що значні ресурси скандію вміщує кам'яне вугілля. Найбільш поширеним серед силікатних мінералів скандію є *тортвейтит* $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, а серед фосфатних мінералів – *кольбекіт* $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За кристалохімічними властивостями,

тобто за значеннями іонних радіусів і координаційного числа, скандій(III) є подібним до РЗЕ, заліза(III), алюмінію(III) і деяких інших елементів. Так, наприклад, для алюмінію і заліза, як і для скандію, у природі зустрічаються мінерали $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*стренгіт*) і $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*варисцит*).

Одним з найбільш важливих джерел Sc, Y, La, лантаноїдів, а також деяких інших рідкісних і розсіяних елементів є так званий *монацитовий пісок*. Монацитові піски являють собою складні суміші, основу яких складають оксиди торію, цирконію, кремнію, а також фосфати Sc, Y, La і лантаноїдів.

Вперше монацитові піски стали видобувати у Бразилії і Південно-Африканській республіці. Пізніше поклади монацитових пісків було відкрито у США, Індії, Китаї, Австралії і багатьох інших країнах.

Значна частка світових ресурсів скандію, а також ітрію, лантану і лантаноїдів знаходиться в Україні. Переважна більшість українських ресурсів рідкісних і розсіяних елементів, у тому числі і елементів підгрупи скандію, зосереджено у Приазов'ї. Вилучення Sc, Y і La пов'язано з багатостадійними операціями збагачення. На кінцевому етапі отримують оксиди E_2O_3 або галогеніди EHal_3 . Металічні Sc, Y і La звичайно отримують з оксидів або галогенідів магнійтермічним, кальційтермічним методами або методом електролізу розплавів галогенідів.

2.3. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин скандій – сріблясто-білий метал з жовтим відтінком, ітрій і лантан – сріблясто-білі метали.

Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 2.2.

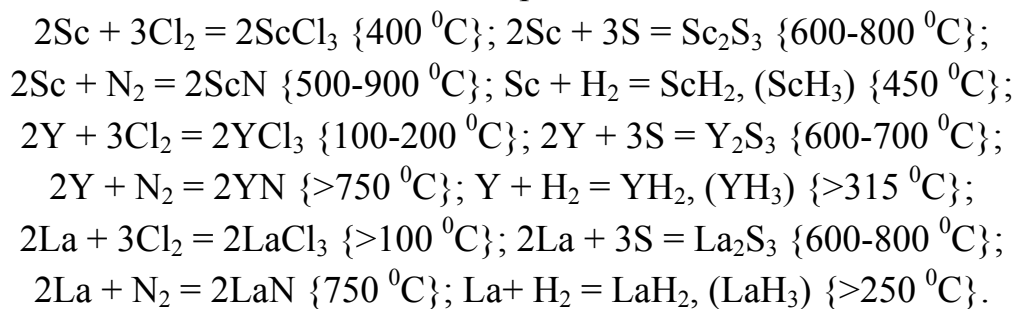
Таблиця 2.2.

Фізико-хімічні властивості скандію, ітрію і лантану.

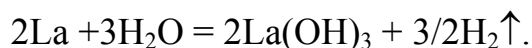
Проста речовина	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	S_{f}^0 Дж/(моль·К)
Sc	1539	2700	3,0	34,8
Y	1525	3025	4,47	44,4
La	920	3470	6,16	56,9

При звичайних умовах скандій і ітрій на повітрі досить стабільні, а лантан поступово темніє в наслідок утворення на поверхні плівки гідроксиду лантану(III).

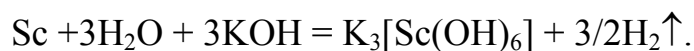
При нагріванні до певної температури Sc, Y і La реагують з переважною більшістю неметалів, наприклад:



При звичайних умовах з водою поступово реагує лише лантан:



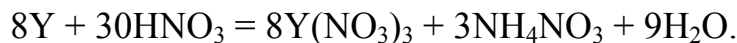
Скандій, на відміну від ітрію і лантану, повільно реагує з концентрованими водними розчинами лугів:



Всі метали, що утворені елементами підгрупи скандію, при кімнатній температурі добре розчиняються у розбавлених кислотах, наприклад:



Розбавлену азотну кислоту зазначені метали відновлюють переважно до нітрату амонію:



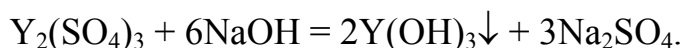
Вказані особливості металів підгрупи скандію пояснюються тим, що за хімічною активністю вони поступаються лише лужним і лужноземельним металам, про що свідчать величини стандартних окисно-відновних потенціалів: $E^0(\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}) = -2,007\text{ В}$, $E^0(\text{Y}^{3+}/\text{Y}) = -2,372\text{ В}$, $E^0(\text{La}^{3+}/\text{La}) = -2,522\text{ В}$.

2.4. Сполуки Sc, Y і La у ступені окиснення +3

Найбільш характерним для елементів підгрупи скандію є ступінь окиснення +3. Відома відносно невелика кількість сполук, в яких ступінь окиснення елементів підгрупи скандію нижчий за +3, наприклад, у складі ЭH_2 , ScCl_2 , LaI_2 , YS і LaS .

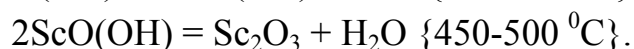
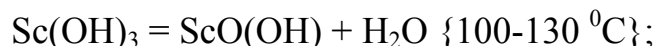
Оксиди і гідроксиди. Скандій ітрію і лантан утворюють тугоплавкі безбарвні оксиди $\text{Э}_2\text{O}_3$, які можна отримати при безпосередній взаємодії металів з киснем або при нагріванні відповідних гідроксидів $\text{Э}(\text{OH})_3$. На відміну від Sc_2O_3 і Y_2O_3 оксид лантану(III) енергійно реагує з водою з утворенням $\text{La}(\text{OH})_3$.

Гідроксиди складу $\text{Э}(\text{OH})_3$ отримують при дії лугів на рочинні солі, наприклад:



Звичайно гідроксиди скандію ітрію і лантану виділяються у вигляді аморфних, драглистих, об'ємних осадів. При нагрівнні до температур 150-250 °С утворюються гідроксиди складу $\text{ЭO}(\text{OH})$, а при подальшому підвищенні температури протікає повна дегідратація з утворенням відповідних окисдів.

Більш детельно вивчено гідроксид скандію $\text{Sc}(\text{OH})_3$. При дії розчину аміаку на розчини солей скандію утворюється гідроксид складу $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 2$), який при кімнатній температурі поступово втрачає воду і перетворюється на $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Дегідратація $\text{Sc}(\text{OH})_3$ при нагріванні протікає у дві основні стадії:



Дегідратація $\text{Sc}(\text{OH})_3$ з утворенням $\text{ScO}(\text{OH})$ супроводжується заміщенням місткових груп OH на місткові атоми кисню (рис.2.1).

Подібним чином протікає термічний розклад гідроксидів складу $\text{Э}(\text{OH})_3$ і для інших d -елементів, наприклад, для елементів сімейства заліза.

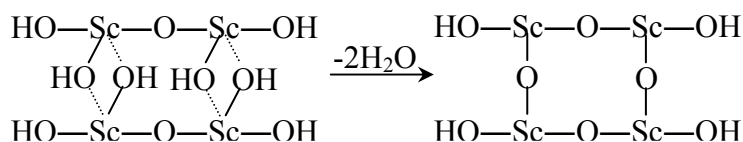


Рис.2.1. Схема дегідратації $\text{Sc}(\text{OH})_3$ з утворенням $\text{ScO}(\text{OH})$.

Характерною особливістю гідроксидів Sc , Y і La є те, що вони активно поглинають оксид вуглецю(IV) з повітря.

Слід зазначити, що реакційна здатність гідроксидів $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ і особливо оксидів Sc_2O_3 , Y_2O_3 суттєво залежить від методу отримання. Так, наприклад, після високотемпературної обробки оксиди Sc_2O_3 і Y_2O_3 при звичайних умовах практично не розчиняються у воді, розчинах лугів і надто повільно реагують з кислотами. Подібна закономірність спостерігається і для оксидів деяких елементів головної підгрупи III групи, наприклад для Al_2O_3 .

При переході від Sc до La спостерігається підсилення основних властивостей оксидів і гідроксидів, що зв'язано зі збільшенням іонних радіусів Э^{3+} . При взаємодії Sc_2O_3 або $\text{Sc}(\text{OH})_3$ з концентрованими розчинами лугів при нагріванні утворюються гідроксокомплекси, наприклад, гексагідроксоскандати складу

$M_3^I[Sc(OH)_6]$. Оксиди і гідроксиди ітрію і лантану амфотерних властивостей не проявляють. Відповідно до Слейба і Персона кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів визначаються величиною іонного потенціалу Φ : $\Phi = CO/r$,

де CO – ступінь окиснення, r – радіус іона, Å.

Якщо значення іонного потенціалу більше за 3,5, то гідроксид (оскид) має кислотні властивості, а якщо менше за 3,5 то – основні. Для катіонів Э^{3+} маємо $\Phi(\text{Sc}^{3+}) = 3,61$; $\Phi(\text{Y}^{3+}) = 3,09$; $\Phi(\text{La}^{3+}) = 2,88$. Отже, за Слейбом і Персоном серед серед гідроксидів $\text{Э}(\text{OH})_3$ амфотерні властивості повинен мати лише гідроксид скандію, що добре узгоджується з експериментальними даними.

Солі. Для ітрію і лантану більш характерними є катіонні форми, тобто ітрій і лантан при утворенні солей утворюють катіони. Для скандію характерними є як катіонні, так і аніонні форми.

Катіонні форми. У водних розчинах катіони Э^{3+} існують у вигляді безбарвних аквакомплексів $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$.

Для скандію детально вивчено стан іонів у розбавлених (початкова концентрація $\text{Sc}^{3+} \leq 10^{-3}$ моль/л) розчинах у кислому середовищі (рис.2.2). Дані на рис.2.2 показують, що при $pH < 2,9$ єдиними іонами у розчині є гідратовані іони Sc^{3+} . При $pH > 2,9$ у розчині утворюються гідроксокатіони $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$, при $pH > 3,8$ – гідроксокатіони $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ і при $pH > 4,8$ утворюється гідроксид скандію $\text{Sc}(\text{OH})_3$. В інтервалі pH від 4,8 до 6 у розчині існують всі чотири

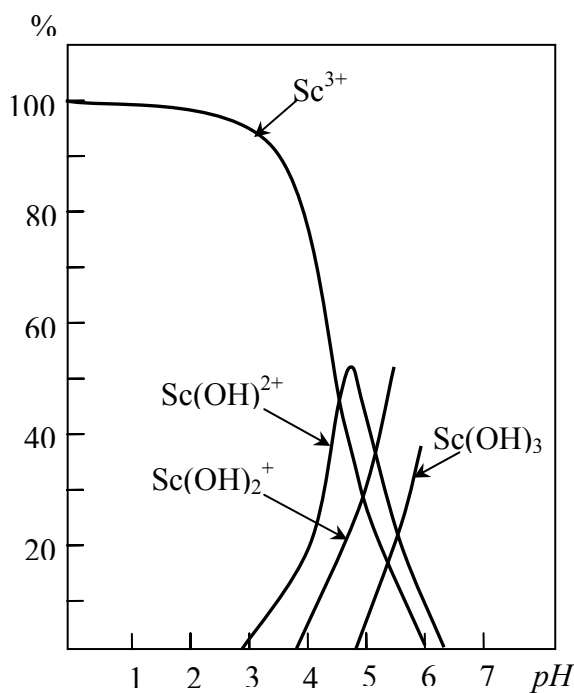


Рис.2.2. Стан іонів скандію у розчинах HNO_3 у залежності від pH при початковій концентрації катіонів $\text{Sc}^{3+} \leq 10^{-3}$ моль/л.

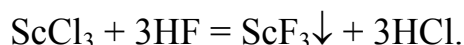
форми, а саме: Sc^{3+} , $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ і $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Найбільш поширеними солями елементів підгрупи скандію є галогеніди, сульфіді, сульфати, фосфати, нітрати, карбонати і оксалати.

При звичайних умовах галогеніди скандію ітрію і лантану є кристалічними речовинами білого кольору. Фториди ScF_3 , YF_3 і LaF_3 є

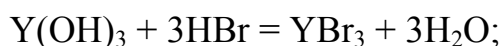
тугоплавкими речовинами і у воді практично не розчиняються. Інші галогеніди є гігроскопічними, добре розчиняються у воді, і мають значно меншу термічну стабільність.

Загльним методом отримання галогенідів є безпосередня взаємодія металів з молекулярними галогенами.

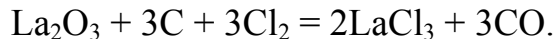
Фториди можна також отримати при дії фтороводневої кислоти на розчинні солі елементів підгрупи скандію, наприклад:



Хлориди і броміди можна отримати методами взаємодії гідроксидів (оксидів), а також карбонатів з водними розчинами HCl або HBr, наприклад:



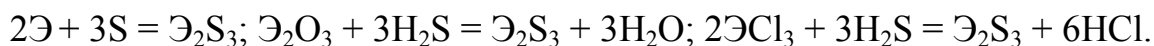
З насичених кислих водних розчинів хлориди і броміди кристалізуються, як правило, у вигляді гексагідратів складу: $\text{ЭCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ЭBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хлориди і броміди можна отримати також при взаємодії оксидів з вуглецем і молекулярними хлором або бромом при нагіванні до температур 400-600 °С, наприклад:



Останній метод використовують для отримання безводних хлоридів і бромідів Sc, Y і La.

Сульфіди $\text{Э}_2\text{S}_3$ є нерозчинними у воді, тугоплавкими речовинами. Sc_2S_3 і Y_2S_3 мають жовте, а La_2S_3 – жовтогаряче забарвлення.

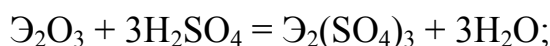
В наслідок повного гідролізу, сульфіди $\text{Э}_2\text{S}_3$ за обмінними реакціями у водних розчинах отримати неможливо. Отримання сульфідів елементів підгрупи скандію проводять або при безпосередній взаємодії простих речовин, або при нагіванні оксидів (хлоридів) в атмосфері сірководню:



При зберіганні на повітрі сульфіди частково гідролізуються з виділенням сірководню і повністю гідролізуються гарячою водою:

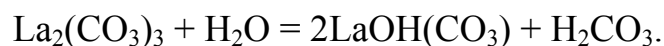


Розчинні сульфати і нітрати елементів підгрупи скандію отримують звичайно при взаємодії оксидів, гідроксидів або карбонатів з відповідними кислотами:



Слід зазначити, що у залежності від умов проведення синтезу, можна отримати як кислі і середні, так і основні солі. З водних розчинів сульфати і нітрати кристалізуються у вигляді кристалогідратів. Так для скандію, у залежності від концентрації сульфатної кислоти можна отримати основну сіль $\text{ScOH}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, середню сіль $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ або сольват $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$. З водних розчинів нітрату скандію отримують основну сіль $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, середню сіль $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або сольват $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3$. Для ітрію і лантану більш характерним є утворення середніх сульфатів або нітратів, наприклад: $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для ітрію і лантану відомі середні карбонати складу $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Середні карбонати ітрію і лантану можна отримати при дії на розчини їх солей розбавленими розчинами карбонатів натрію, калію або амонію при кімнатній температурі. При нагріванні у присутності води середні карбонати Y і La гідролізуються з утворенням основних карбонатів, наприклад:

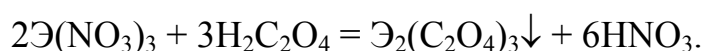


Для скандію середній карбонат не отримано. При взаємодії розчинів солей скандію з карбонатами натрію, калію або амонію утворюються основні карбонати перемінного складу: $\text{Sc}_4(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_p \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При висушуванні $\text{Sc}_4(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_p \cdot n\text{H}_2\text{O}$ над CaCl_2 при кімнатній температурі можна отримати основний карбонат постійного складу $\text{ScOH}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Для елементів підгрупи скандію відомі також подвійні сульфати складу $3\text{M}^1_2\text{SO}_4 \cdot \text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ і $3\text{M}^1_2\text{SO}_4 \cdot \text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Э} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$; M^1 – катіон лужного металу або катіон амонію).

Серед подвійних нітратів отримано і добре вивчено $\text{M}^1\text{NO}_3 \cdot \text{Э}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Э} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$; $\text{M}^1 = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Подвійні нітрати і подвійні сульфати є менш розчинними у воді ніж відповідні прості солі.

Важливими сполуками є оксалати, які можна використовувати в технології розділення рідкісноземельних елементів. Оксалати, як правило, отримують при дії надлишку розчину щавлевої кислоти на розчини солей Sc, Y і La:



Аніонні форми. Аніонні форми характерні лише для скандію. Розчинність $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у розчинах аміаку і лугів незначна. Так, наприклад, у 14%-ному розчині KOH при 25 °C розчинність $\text{Sc}(\text{OH})_3$

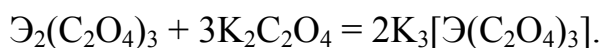
становить приблизно 2,4 г/л. У залежності від умов скандій утворює різні за хімічним складом гідроксокомплекси. Наприклад, у кристалічному стані було отримано $\text{Li}[\text{Sc}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{K}_2[\text{Sc}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Найбільш стабільними є гідроксокомплекси складу $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Комплексні сполуки. Комплексоутворення для елементів підгрупи скандію є малохарактерним. Електронна конфігурація у найбільш характерному ступені окиснення +3 $(n-1)d^0ns^0$ відповідає конфігурації інертного газу і в той же час елементи підгрупи скандію характеризуються низькими значеннями електронегативності. Зазначене вище свідчить, що дані елементи є слабкими акцепторами електронних пар при утворенні донорно-акцепторного зв'язку. Подібні іони мають спорідненість до утворення зв'язків з лігандами, які мало поляризуються, наприклад: оксоаніони, що вміщують центральний атом у вищому ступені окиснення, або фторид-іони. Здатність до донорно-акцепторної взаємодії по ряду Sc-Y-La зменшується.

У надлишку карбонатів натрію, калію і амонію основні і середні карбонати Sc, Y і La розчиняються з утворенням комплексних карбонатів. Для скандію характерним є утворення $\text{M}^I[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I = \text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+) або $\text{M}^I_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I = \text{Na}$, K^+ , Rb^+ , Cs^+). Для ітрію і лантану характерним є утворення $\text{M}^I[\{\text{Y}, \text{La}\}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I = \text{Na}$, NH_4^+).

Комплексні фториди у водних розчинах утворює лише скандій. Відомо декілька типів комплексних фторидів скандію, а саме: $\text{M}^I[\text{ScF}_4]$, $\text{M}^I_2[\text{ScF}_5]$ і $\text{M}^I_3[\text{ScF}_6]$ (M^I – катіон лужного металу або катіон амонію). Комплексні фториди добре розчиняються у воді. Для ітрію і лантану методом твердофазного синтезу отримано комплексні фториди складу $\text{K}_3[\text{YF}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{YF}_6]$, $\text{Cs}_3[\text{YF}_6]$ і $\text{Cs}_3[\text{LaF}_6]$.

Характерним для всіх елементів є утворення стійких у водних розчинах комплексних оксалатів, наприклад:



2.5. Ендоедральні фулерени Sc, Y і La

Фулерени є новою алотропною модифікацією вуглецю, яку було відкрито порівняно недавно – у 70-80 роках ХХ сторіччя. Фулерени мають молекулярну будову. Молекули фулеренів мають форму замкнутої поверхні, яка складається з шестикутників і п'ятикутників утворених атомами вуглецю.

За рекомендацією IUPAC, до фулеренів відносять речовини, молекули яких мають форму замкнутих сфероїдальних багатогранників,

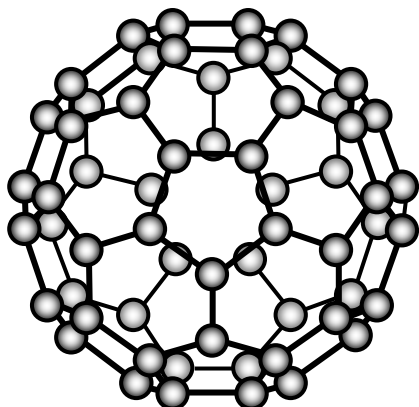


Рис. 2.3. Будова молекули C_{60} .

що побудовані з трічі координованих атомів вуглецю, які мають 12 пентагональних і $(n/2-10)$ гексагональних граней, де $n > 20$. Всі інші молекули, які мають форму замкнутих сфероїдальних багатогранників, що побудовані з трічі координованих атомів вуглецю, отримали назву *квазіфулеренів*.

Замкнута поверхня у молекулах фулеренів утворюється саме за рахунок чергування шестикутників і п'ятикутників утворених атомами вуглецю. На теперішній час отримано і вивчено фулерени складу C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} . Геометрію молекули фулерену C_{60} ([60]фулерену) показано на рисунку 2.3. Кожний атом вуглецю у молекулі C_{60} знаходиться у вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника.

У кристалічному стані фулерени утворюють молекулярні кристали, які називаються фулеритами. Між молекулами у фулериті існує слабкий зв'язок обумовлений силами Ван-дер-Ваальса. При кімнатній температурі молекули C_{60} , що входять до складу фулериту, обертаються з частотою 10^{12} c^{-1} .

Кристал фулериту C_{60} має густину $1,7 \text{ г/см}^3$, що суттєво менше ніж у випадку графіту ($2,3 \text{ г/см}^3$) і алмазу ($3,5 \text{ г/см}^3$). В інертній атмосфері молекули C_{60} стабільні приблизно до температури 1700 K .

За хімічними властивостями фулерени найбільш подібні до поліалкенів, що пов'язано з присутністю в молекулах фулеренів локалізованих подвійних зв'язків. Подвійні зв'язки локалізовані на гексагональних і відсутні на пентагональних елементах структури фулеренів. На відміну від бензолу p -електрони атомів вуглецю у фулеренах не утворюють єдину π -систему в межах гексагонів.

Молекули фулеренів здатні вміщувати у внутрішній сфері один або декілька атомів. Подібні фулерени називають *ендоедральними фулеренами* і позначають формулами $M_x@C_y$, де M – атом у внутрішній сфері, а індекси вказують кількість атомів у внутрішній сфері і кількість атомів вуглецю в молекулі фулерену.

Першими ендоедральними фулеренами, які було отримано і виділено у чистому виді були скандій- і лантанвмісні фулерени складу $\text{Sc}@C_{84}$, $\text{Sc}@C_{86}$, $\text{Sc}_2@C_{82}$ (рис. 2.4), $\text{La}@C_{82}$. Пізніше було отримано ендоедральні фулерени ітрію $\text{Y}@C_{82}$ і деяких лантаноїдів, наприклад: $\text{Ho}@C_{82}$, $\text{Ce}@C_{82}$, $\text{Gd}@C_{82}$.

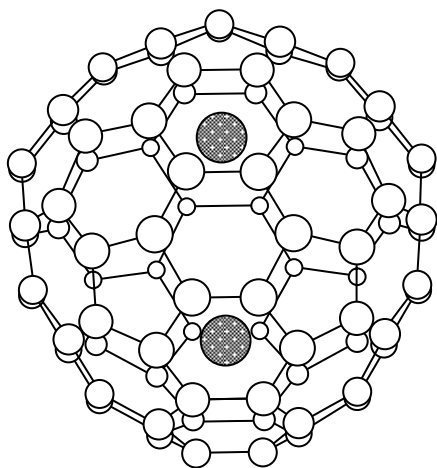


Рис. 2.4. Будова молекули $\text{Sc}_2@C_{82}$.

Існує два методи отримання фулеренів і ендоедральних фулеренів, що вміщують атоми металів (ендоедральних металофулеренів). Перший метод заснований на лазерному випаровуванні графіту, а другий – на випаровуванні графіту у дуговому розряді. В обох випадках процес проводиться у середовищі інертного газу. При отриманні ендоедральних металофулеренів до графіту додають сполуки відповідних металів. Продукти реакцій вміщують суміш фулеренів і ендоедральних металофулеренів, які потім розділяють методами екстракції і хроматографії.

В ендоедральних металофулеренах Sc, Y і La атоми металів значно зміщені відносно центру молекули і мають ступінь окиснення +3. У даному випадку спостерігається значний перенос зарядів атомів металів на вуглецевий каркас. Особливістю ендоедральних металофулеренів Sc, Y і La є те, що вони мають менші потенціали іонізації і більшу спорідненість до електрону, ніж відповідні порожні молекули фулеренів.

На відміну від фулеренів металофулерени проявляють високу здатність до реакцій полімеризації, оскільки являють собою або вільні радикали або молекули, що легко (при невеликій енергії збудження) утворюють бірадикали.

2.6. Якісна реакція іонів La(III)

Утворення основного ацетату лантану у присутності I₂.

Серед солей елементів підгрупи скандію слід зазначити основний ацетат лантану, який отримують дією розчину аміаку на розчин середньої солі. Якщо дану сіль отримати у вигляді гелю, то вона подібно до крохмалю дає з розчином йоду сине забарвлення. Зазначена реакція є

єдиною відомою специфічною якісною хімічною реакцією для елементів підгрупи скандію з використанням відносно простих реагентів.

2.7. Біохімічні властивості Sc, Y і La

Скандій ітрій і лантан входять до складу живих організмів у дуже низьких кількостях і відносяться до ультрамікроелементів. Остаточну біологічну роль Sc, Y і La не встановлено.

Елементи підгрупи скандію порівняно з високотоксичними елементами, наприклад, такими як Cd, Hg, Tl, є малотоксичними. При отруєнні сполуками Sc, Y і La спостерігається порушення діяльності нервової системи, серця, нирок, печінки, а також білкового і жирового обміну.

3. ПІДГРУПА ТИТАНУ

3.1. Загальна характеристика елементів підгрупи титану

Найбільш характерним для елементів підгрупи титану є ступінь окиснення +4. Найважливіші властивості елементів підгрупи титану приведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Властивості атомів елементів підгрупи титану.

Елемент, електронна конфігурація	$R(\Theta)$, нм	$R(\Theta^{4+})$, нм	EH	I_n , eB		
				I_1	I_2	I_3
^{22}Ti [Ar]3d ² 4s ²	0,146	0,064	1,5	6,82	13,58	27,48
^{40}Zr [Kr]4d ² 5s ²	0,160	0,082	1,4	6,84	13,13	22,98
^{72}Hf [Xe]5d ² 6s ²	0,159	0,082	1,3	7,5	15,0	23,3

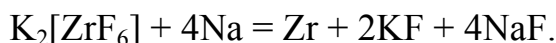
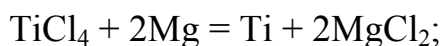
По ряду Ti-Zr-Hf спостерігається збільшення енергії іонізації (I_1), атомних і іонних радіусів $R(\Theta)$, $R(\Theta^{4+})$. Слід зауважити, що за своїми властивостями Zr і Hf дуже подібні і розділення цих елементів є досить складним завданням для сучасної хімічної технології. Найбільш простим методом відділення цирконію від домішок гафнію (вміст гафнію < 2%) є

метод багатоступінчатої перекристалізації водних розчинів, що вміщують $K_2[ZrF_6]$ і $K_2[HfF_6]$. Даний метод полягає у тому, що при 80-90 °С готують насичений розчин $K_2[ZrF_6]$ з домішками $K_2[HfF_6]$. Потім розчин охолоджують до 20 °С. При охолодженні кристалізується до 93% розчиненого $K_2[ZrF_6]$. Після 16-18 перекристалізацій $K_2[ZrF_6]$ вміщує приблизно 0,01% $K_2[HfF_6]$. До переваг даного методу слід віднести те, що він не потребує складного технологічного обладнання.

3.2. Знаходження у природі і отримання

Титан на відміну від Zr і Hf, які є розсіяними елементами, належить до досить поширених у земній корі елементів. Найважливішими мінералами титану є *рутил* TiO_2 , *ільметит* $FeTiO_3$ і *перовскіт* $CaTiO_3$, цирконію - *циркон* $ZrSiO_3$ і *баделіт* ZrO_2 , а гафній самостійних мінералів не утворює.

Металічні Ti, Zr і Hf звичайно отримують магнійтермічним або найтрійтермічним відновленням відповідних галогенідів, наприклад:



Метали підгрупи титану високого ступеню очищення отримують при дисоціації тетраїодидів $ЭI_4$ у вакуумі (принципову схему йодидного методу очищення подано на рисунку 3.1).

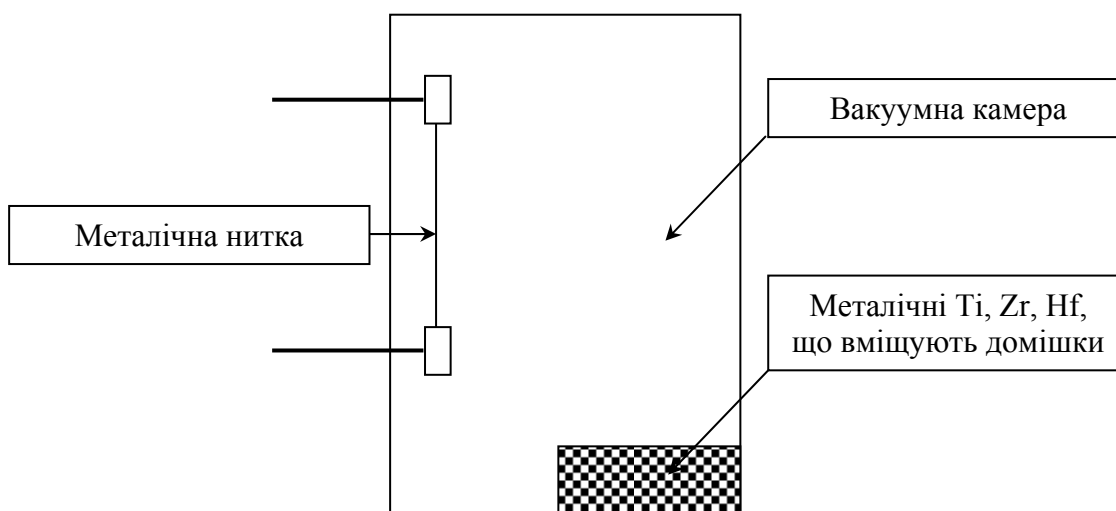
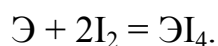


Рис. 3.1. Принципова схема методу йодидної очистки Ti, Zr і Hf.

В основі даного методу лежить зворотна хімічна реакція:



При відносно низьких температурах (200-300 °С) рівновага у даній системі зміщується в сторону утворення $ЭI_4$, а при високих температурах

(>600 °C) – ЭI_4 дисоціює з утворенням I_2 і відповідного металу. Метали, що вміщують домішки, і йод поміщують у вакуумну камеру і нагрівають до 200-300 °C. Тетрайодиди, які легко утворюються при вказаних температурах, сублимуються і розкладаються на металічній нитці з відповідного металу, яку нагрівають пропусканням електричного струму до температур більше за 600 °C.

Метод йодидної очистки дозволяє отримувати Ti, Zr і Hf високого ступеню чистоти оскільки переважна більшість домішок або не реагує з йодом, або не утворюють летких йодидів в даних умовах.

3.3. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин Ti, Zr і Hf є металами сріблясто-білого кольору. Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Фізико-хімічні властивості титану, цирконію і гафнію

Проста речовина	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$S^0_{\text{f}}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$
Ti	1668	3300	4,50	30,6
Zr	1855	4340	6,45	39,0
Hf	2220	4600	13,1	43,6

Титан, цирконій і гафній проявляють значну стійкість до атмосферної корозії і при звичайних умовах досить стійкі до дії неметалів.

Титан. При нагріванні титан реагує з киснем, азотом і галогенами з утворенням TiO_2 , TiN і TiHal_4 . В соляній кислоті Ti розчиняється лише при нагріванні з утворенням TiCl_3 .

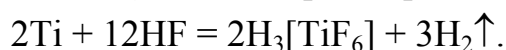
Концентрована гаряча азотна кислота окиснює порошкоподібний титан до β -титанової кислоти:



З концентрованою сірчаною кислотою титан реагує відповідно до реакції:



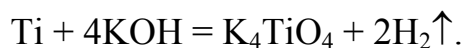
Досить легко титан розчиняється у концентрованій фтористоводневій (плавиковій) кислоті при нагріванні:



Найбільш легко протікає реакція титану з сумішшю азотної і плавикової кислот:



Тонко подрібнений титан при нагріванні розчиняється у концентрованих розчинах лугів:



Цирконій і гафній. За хімічними властивостями цирконій і гафній більше подібні між собою ніж до титану і характеризуються значно більшою стійкістю до дії хімічних реагентів.

При нагріванні Zr і Hf, як і титан, реагують з киснем, азотом і галогенами з утворенням ЭO_2 , ЭN і ЭHal_4 . На відміну від титану ні Zr, ні Hf не реагують з розчинами HCl або HNO_3 ні при яких умовах. Цирконій і гафній досить стійкі і до розплавів лугів.

З концентрованою сірчаною кислотою Zr і Hf реагують відповідно до реакції:



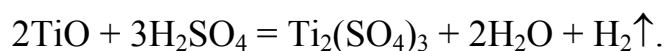
Аналогічно до титану протікає реакція взаємодії з HF, але з утворенням сполук у ступені окиснення +4 $\text{H}_2[\text{ЭF}_6]$. Найкращим розчинником цирконію і гафнію є суміш азотної і плавикової кислот:



3.4. Сполуки Ti, Zr і Hf у нижчих ступенях окиснення.

Нижчі ступені окиснення +2 і +3 найбільш характерні для титану. Для цирконію і гафнію відома невелика кількість сполук у ступені окиснення +2 і +3, які є дуже нестабільними і вивчені досить мало. Сполуки Ti, Zr і Hf у ступені окиснення +2 легко окиснюються на повітрі і у водних розчинах. Сполуки титану(III) відносно стабільні.

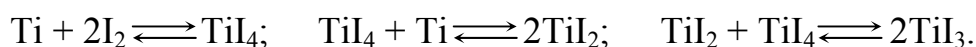
Оксид титану TiO (речовина світло-бронзового кольору) можна отримати при відновленні TiO_2 металічним титаном при температурах 1400-1500 °С. Оксид титану(II) проявляє сильні відновні властивості і легко розчиняється у розбавлених кислотах з виділенням молекулярного водню, наприклад:



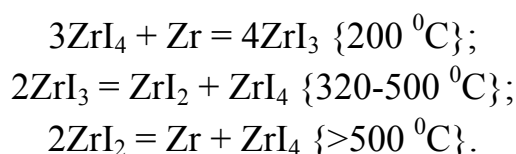
Для титану(II) відомі також галогеніди складу TiHal_2 ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), які можна отримати за реакціями:



Йодид титану(II) є одним з проміжних продуктів у реакції взаємодії титану з молекулярним йодом, яку використовують для рафінування (очистки) металічного титану:



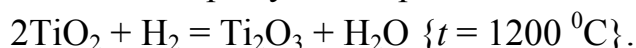
Серед сполук Zr^{II} , Zr^{III} , Hf^{II} і Hf^{III} найбільше досліджено галогеніди складу ZrHal_3 , ZrHal_2 , HfHal_3 і HfHal_2 ($\text{Hal}=\text{Cl}$, Br , I). Нижчі галогеніди цирконію і гафнію отримують при взаємодії тетрагалогенідів з металічним цирконієм або металічним гафнієм. Найбільше практичне значення має реакція $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}\text{Hal}_4$ з Zr або Hf , яку використовують для очистки даних металів. Так, наприклад, для ZrI_4 реакція відновлення протікає у декілька стадій:



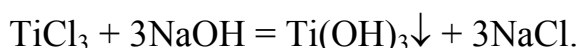
Тригалогеніди $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}\text{Hal}_3$ ($\text{Hal}=\text{Cl}$, Br , I) поступово окиснюються на повітрі, а дигалогеніди $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}\text{Hal}_2$ – загоряються. При взаємодії даних галогенідів з водою одночасно протікають реакції окиснення і гідролізу.

Сполуки титану(III). Оксиди і гідроксиди. У ступені окиснення +3 титан утворює оксид Ti_2O_3 – речовина фіолетового кольору і гідроксид $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – речовина грязно-фіолетового кольору.

Оксид Ti_2O_3 звичайно отримують за реакцією:



Гідроксид титану(III) можна отримати за обмінними реакціями з водних розчинів солей:



Оксид і гідроксид титану(III) мають основні властивості.

Солі. У водних розчинах катіон Ti^{3+} існує у вигляді гексааквокомплексу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, який додає водним розчинам солей титану(III) фіолетове забарвлення.

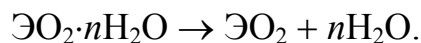
Відома досить значна кількість як простих, так і подвійних солей титану(III), наприклад: TiCl_3 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NaTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ та інші.

3.5. Сполуки Ti, Zr і Hf у ступені окиснення +4

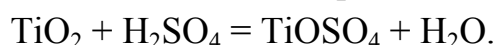
Ступінь окиснення +4 є найбільш характерним для елементів підгрупи титану.

Оксиди і гідроксиди. Для ступеню окиснення +4 відомі оксиди ЭО_2 і гідроксиди $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Оксиди ЭО_2 являють собою кристалічні, тугоплавкі речовини білого кольору.

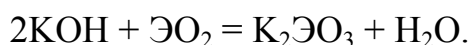
Диоксиди звичайно отримують при дегідратації відповідних гідроксидів:



При звичайних умовах з водою, розбавленими кислотами (окрім фтористоводневої) і розчинами лугів диоксиди практично не реагують. При нагріванні диоксиди поступово розчиняються у кислотах з утворенням оксолей, що вміщують катіони ЭО^{2+} , наприклад:



З лугами оксиди ЭО_2 помітно реагують лише при сплавленні:



Гідроксиди $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, формули яких часто умовно записують у вигляді $\text{H}_4\text{ЭО}_4$ (або $\text{Э}(\text{OH})_4$) – α -форма і $\text{H}_2\text{ЭО}_3$ (або $\text{ЭО}(\text{OH})_2$) – β -форма, отримують за реакціями гідролізу ЭCl_4 або $\text{Me}_2\text{ЭО}_3$. Гідроксиди $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, як і оксиди ЭО_2 , проявляють амфотерні властивості, але характеризуються більшою хімічною активністю. α -форма $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хімічно більш активна ніж β -форма, що пояснюється більшою кількістю місткових груп OH в α -формі.

Титанова, цирконієва і гафнієва кислоти є сполуками перемінного складу загальної формули $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гідроксиди $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у залежності від умов отримання утворюють α - або β -форму. Частіше безпосередньо після отримання утворюється α -форма, яка характеризується наявністю так званих олових комплексів – комплексів, що вміщують місткову гідроксогрупу. При нагріванні, або при витримці осаду гідроксиду на протязі певного часу α -форма поступово переходить в β -форму в наслідок заміщення олових груп на оксоліві групи – місткові атоми кисню (рис.3.2).

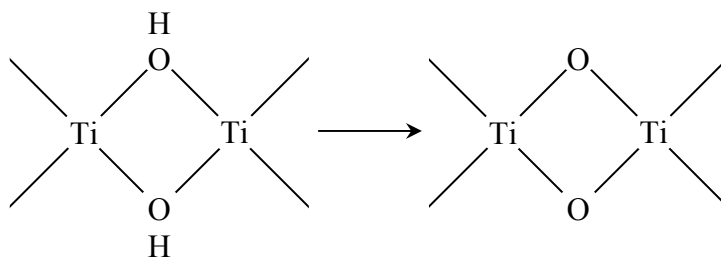


Рис. 3.2. Схема дегідратації $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гідроксиди титану(IV) цирконію(IV) і гафнію(IV) частково розчиняються у концентрованих розчинах лугів з утворенням Me_4^1EO_4 або метатитанатів Me_2^1EO_3 . Відповідні орто- і мета-похідні гідроксидів $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ утворюються при сплавленні оксидів з лугами або карбонатами лужних металів.

При взаємодії з кислотами $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ утворюються солі титанілу TiO^{2+} , цирконілу ZrO^{2+} і гафнілу HfO^{2+} .

По ряду Ni-Zr-Hf основні властивості оксидів і гідроксидів E^{4+} посилюються.

Солі. Для елементів підгрупи титану у ступені окиснення +4 характерним є утворення як катіонних, так і аніонних форм.

Катіонні форми. В наслідок великого заряду гідратовані іони E^{4+} у водних розчинах існувати не можуть. Тому розчинні солі E^{4+} сильно гідролізуються з утворенням різноманітних катіонних поліядерних комплексів. Цікаво, що не зважаючи на різну будову, хімічний склад більшості поліядерних комплексів можна виразити загальною формулою $[(\text{EO})_m \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2m+}$. Наприклад, кристалогідрат $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вміщує ланцюги Ti-O, а кристалогідрат $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – тримірний іон $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{6+}$. Будову деяких солей цирконілу і титанілу показано на рисунках 3.3 і 3.4.

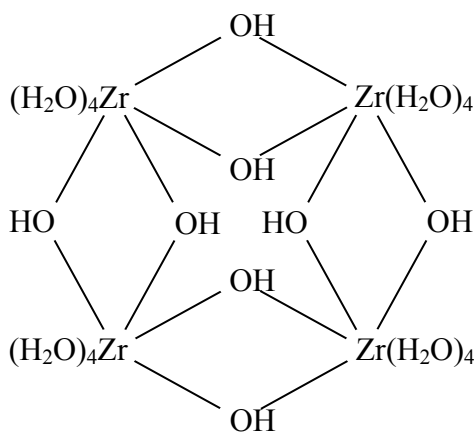


Рис. 3.3. Тримірний іон $[\text{Zr}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{6+}$ у кристалогідраті $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

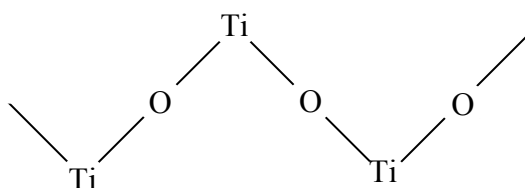


Рис. 3.4. Ланцюги Ti-O у кристалогідраті $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сульфат $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ можна отримати при нагріванні гідроксиду титану зі 100%-ною сірчаною кислотою з додаванням олеуму. При розчиненні у воді $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ поступово гідролізується з утворенням TiOSO_4 і гідроксиду титану. При взаємодії $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ і TiOSO_4 з сульфатами лужних металів утворюються подвійні сульфати складу $\text{M}_2^1[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]$ і $\text{M}_2^1[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]$.

Сульфати $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ і $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ отримують при взаємодії гідроксидів з концентрованою сульфатною кислотою відповідно при температурах 350-400 °С і 500 °С. Дані сульфати добре розчиняються у розчинах сульфатної кислоти і воді. При розчиненні $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ і $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ гідролізуються з утворенням різноманітних основних солей, наприклад: $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{Hf}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, HfOSO_4 і деяких інших.

Взаємодія сульфатів цирконію і гафнію з сульфатами лужних металів або амонію призводить до утворення $\text{MP}_4^1[\{\text{Zr,Hf}\}(\text{SO}_4)_4]$ або $\text{M}_2^1[\{\text{Zr,Hf}\}(\text{SO}_4)_3]$.

Фториди ЭF_4 отримують при взаємодії оксидів ЭO_2 зі фтором або фтороводнем. Водною фториди гідролізуються з утворенням оксофторидів скаду ЭOF_2 . Хлориди і броміди отримують при взаємодії ЭO_2 з Cl_2 або Br_2 при нагріванні у присутності вуглецю. Йодиди ЭI_4 отримують при взаємодії відповідних металів з I_2 при температурах вище 200 °С. Подібно до фторидів, хлориди, броміди і йодиди водою гідролізуються з утворенням оксогалогенідів ЭOHal_2 .

Аніонні форми. Гідроксиди титану, цирконію і гафнію мають досить незначну розчинність у розчинах лугів. Так, у 30-35%-ному розчині гідроксиду натрію розчинність гідроксиду титану становить 0,1 г/л,

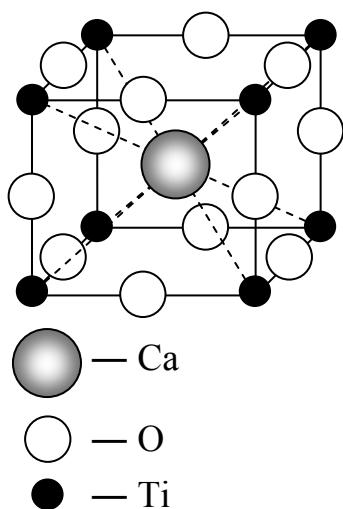
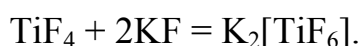


Рис.3.5. Структура перовскіту CaTiO_3 .

гідроксиду цирконію – 2,45 г/л, а гідроксиду гафнію – 0,9 г/л. Перехід у розчин гідроксидів цирконію і гафнію пояснюють утворенням гідроксокомплексів складу $[\{\text{Zr,Hf}\}(\text{OH})_5]^-$ і $[\{\text{Zr,Hf}\}(\text{OH})_6]^{2-}$. Переважна більшість титанатів, цирконатів і гафнатів (за виключенням солей лужних металів) практично нерозчинні у воді. Розчинні солі сильно гідролізуються і у водних розчинах існують лише у сильно лужному середовищі. Лужні метали утворюють титанати двох типів, наприклад, Na_4TiO_4 і Na_2TiO_3 . Цирконій і гафній з оксидами лужних металів

утворюють сполуки типу $m\text{Na}^I_2 \cdot n\{\text{Zr,Hf}\}\text{O}_2$ ($m=1, n=1 \div 3$). Велику групу солей (більш точно подвійних оксидів) складють сполуки зі структурою перовскіту CaTiO_3 (рис.3.4). Серед сполук перовскітового типу загальної формули $\text{A}^{II}\text{B}^{IV}\text{O}_3$ найбільше практичне значення у сучасній техніці мають сегнетоелектричні і п'єзоелектричні керамічні матеріали на основі твердих розчинів цирконату-титанату свинцю $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ і титанату барію BaTiO_3 .

Комплексні сполуки. Для елементів підгрупи титану найбільш поширеними є фторидні і оксалатні комплекси. Комплексні фториди титану можна отримати при взаємодії TiF_4 у водному розчині HF з фторидами лужних металів або амонію:



Переважає більшість гесафтортитанатів є малорозчинними. Подібним чином можна отримати комплексні фторцирконати і фторгафнати. У залежності від радіусу катіону лужного металу можуть утворюватися комплексні фториди різного хімічного складу, наприклад: $\text{M}^I_4[\text{ZrF}_8]$ (тільки для Li^+), $\text{M}^I_3[\text{ZrF}_7]$ (для NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+), $\text{M}^I_2[\text{ZrF}_6]$ (для Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+), $\text{M}^I[\text{ZrF}_5]$ (для NH_4^+ , K^+ , Cs^+) і $\text{M}^I_2[\text{Zr}_3\text{F}_{14}]$ (тільки для Cs^+). Для гафнію характерним є утворення фторидних комплексів складу $m\text{M}^I\text{F} \cdot n\text{HF}_4$, де m змінюється від 1 до 4.

Комплексні оксалати титану(IV) можна отримати при розчиненні гідроксиду титану у гідрооксалатах лужних металів, наприклад:



Комплексні оксалати цирконію і гафнію також можна отримати при взаємодії відповідних гідроксидів з гідрооксалатами лужних металів. У даному випадку утворюються добре розчинні сполуки складу $\text{M}^I_2[\{\text{Zr,Hf}\}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ або у сильно лужному середовищі $\text{M}^I_4[\{\text{Zr,Hf}\}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$.

3.6. Якісні реакції Ti(IV) і Zr(IV)

Утворення пероксидних сполук Ti(IV) у кислому середовищі.

Сполуки титану(IV) у сірчанокиислому середовищі у присутності пероксиду водню утворюють пероксидні сполуки складу $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2]$, які мають жовто-гаряче забарвлення.

Утворення малорозчинних фосфатів Zr(IV).

Ортофосфорна кислота і розчинні фосфати утворюють зі сполуками Zr(IV) малорозчинні у кислотах білі осаді складу $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)$, $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ і $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

3.7. Біохімічні властивості Ti, Zr і Hf

Титан є біогенним елементом і виконує життєво важливі функції – каталізує синтез гемоглобіну, прискорює синтез амінокислот і позитивно впливає на стан імунної системи.

Цирконій і гафній належать до абіогенних малотоксичних елементів.

4. ПІДГРУПА ВАНАДІЮ

4.1. Загальна характеристика елементів підгрупи ванадію

У складі хімічних сполук ванадій може проявляти ступені окиснення +2,+3,+4 і +5. Для ніобію і танталу найбільш характерним є вищий ступінь окиснення +5.

Найважливіші властивості елементів підгрупи ванадію приведено в таблиці 4.1. За величинами енергій іонізації (I_1) атомних і іонних радіусів $R(\text{Э})$, $R(\text{Э}^{4+})$ ніобій і тантал значно не відрізняються, що і обумовлює значну схожість властивостей даних елементів.

Таблиця 4.1.

Властивості елементів підгрупи ванадію.

Елемент, електронна конфігурація	$R(\text{Э}), \text{нм}$	$R(\text{Э}^{5+}), \text{нм}$	EH	I_n, eV		
				I_1	I_2	I_3
^{23}V [Ar] $3d^3 4s^2$	0,122	0,059	1,6	6,74	14,66	29,32
^{41}Nb [Kr] $4d^4 5s^1$	0,134	0,066	1,6	6,88	14,32	25,05
^{73}Ta [Xe] $5d^3 6s^2$	0,134	0,066	1,5	7,89	16,2	—

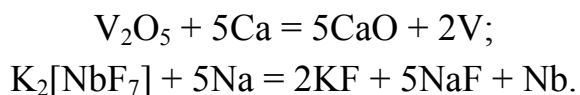
4.2. Знаходження у природі і отримання

Ванадій належить до досить поширених, але розсіяних елементів. До найбільш важливих мінералів ванадію відносять *патроніт* $\text{VS}_{2-2,5}$, *сульваніт* Cu_3VS_4 , *алаїт* $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і *ванадиніт* $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.

Для ніобію і танталу характерним є утворення ніобат-танталатних мінералів складу $\text{M}^{\text{II}}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ (де $\text{M}^{\text{II}}=\text{Fe}, \text{Mn}$). Якщо у складі

$M^{\text{II}}\{\text{Nb},\text{Ta}\}_2\text{O}_6$ переважає тантал, то мінерал називають *танталітом*, а якщо ніобій, то – *ніобітом* або *колумбітом*.

Технологія отримання металічних V, Nb і Ta передбачає переробку природних сполук з метою отримання оксидів або галогенідів даних металів. Потім для отримання металів підгрупи ванадію використовують метод металотермії, наприклад:



Метали високого ступеню очистки отримують при термічній дисоціації йодидів.

4.3. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин V, Nb і Ta є металами сірого кольору. Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 4.2.

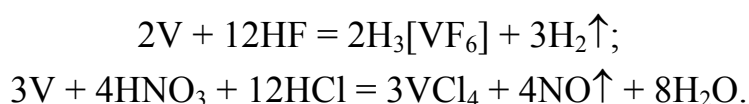
При звичайних умовах метали підгрупи ванадію відзначаються високою хімічною стійкістю до дії різноманітних хімічних реагентів. Слід зазначити, що тантал характеризується не тільки високою хімічною стійкістю, але і високою температурою плавлення ($t_{\text{пл.}}=3015\text{ }^{\circ}\text{C}$), за якою він поступається лише вольфраму ($t_{\text{пл.}}=3380\text{ }^{\circ}\text{C}$), ренію ($t_{\text{пл.}}=3190\text{ }^{\circ}\text{C}$) і осмію ($t_{\text{пл.}}=3027\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Таблиця 4.2.

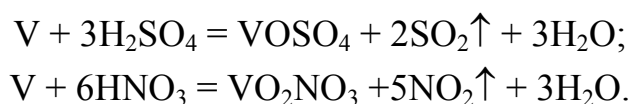
Фізико-хімічні властивості ванадію, ніобію і танталу.

Проста речовина	$t_{\text{пл.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	S_f^0 Дж/(моль·К)
V	1900	3400	5,96	28,9
Nb	2470	4760	8,57	36,6
Ta	3015	5500	16,6	41,5

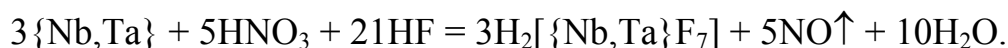
Ванадій при кімнатній температурі розчиняється лише в HF і царській горілці:



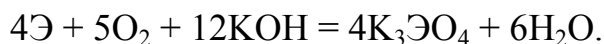
При нагріванні ванадій реагує також з азотною і концентрованою сірчаною кислотами:



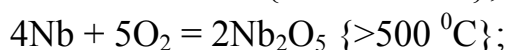
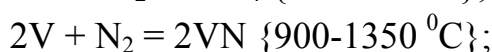
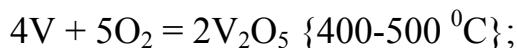
Ніобій і тантал розчиняються лише у суміші азотної і плавикової кислот:



При нагріванні у присутності окисників метали підгрупи ванадію реагують з лугами:



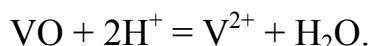
При сильному нагріванні V, Nb і Ta реагують з багатьма неметалами, наприклад:



4.4. Сполуки V, Nb і Ta у нижчих ступенях окиснення

Ступінь окиснення +2. Серед елементів, що розглядаються, ступінь окиснення +2 найбільш характерним є для ванадію.

Оксид VO (речовина чорного кольору) отримують при відновленні V₂O₃ воднем. Оксид ванадію(II) характеризується основними властивостями. З водою і розчинами лугів VO практично не взаємодіє, але розчиняється у розбавлених кислотах:



У водних розчинах іон V²⁺ існує у вигляді гесааквогідрату [V(H₂O)₆]²⁺, який і обумовлює фіолетове забарвлення водних розчинів солей ванадію(II).

Гідроксид V(OH)₂ (речовина коричневого кольору) отримують при дії лугів на розчинні солі ванадію(II). На повітрі розчини солей і гідроксид V(OH)₂ досить легко окиснюються киснем. Сполуки ванадію(II) є досить сильними відновниками. Наприклад, розчинні солі повільно відновлюють навіть воду:



Відома досить невелика кількість похідних Nb(II) і Ta(II) більшість з яких відносяться до так званих сполук кластерного типу.

Ступінь окиснення +3. Оксид ванадію(III) отримують при відновленні оксиду ванадію(V) воднем при температурі 700 °С. V_2O_3 являє собою нерозчинну у воді кристалічну речовину чорного кольору. З кислотами оксид ванадію(III) повільно реагує з утворенням відповідних солей. При взаємодії розчинних солей V(III) з розчинами лугів утворюється гідроксид $V(OH)_3$ (речовина зеленого кольору).

Оксид і гідроксид ванадію(III) проявляють амфотерні властивості, але з перевагою основних. Так, похідні складу $M^I VO_2$, що відповідають кислотній функції $V(OH)_3$ можна отримати лише при сплавленні V_2O_3 з оксидами найбільш активних металів.

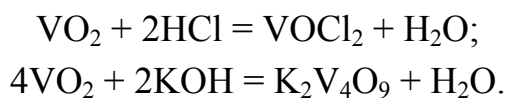
Іон V^{3+} у водних розчинах існує у вигляді гесааквогідрату $[V(H_2O)_6]^{3+}$ і обумовлює зелене забарвлення водних розчинів солей ванадію(III). Гідроліз V^{3+} може протікати з утворенням $V(OH)_2^+$ і VO^+ .

Сполуки ванадію(III) є досить сильними відновниками і легко окиснюються до сполук ванадію(IV).

Похідні Nb(III) і Ta(III) малочисельні, вивчені недостатньо і відносяться до сполук кластерного типу (дивись розділ 1.4.).

Ступінь окиснення +4. Оксиди і гідроксиди. Ступінь окиснення +4 є для ванадію найбільш характерним.

Для ванадію(IV) відомі оксид VO_2 (речовина синього кольору) і гідроксид $VO(OH)_2$ (речовина жовтого кольору). Оксид VO_2 отримують при відновленні оксиду ванадію(V) воднем, а гідроксид $VO(OH)_2$ – при дії лугів на солі ванадію(IV). Оксид і гідроксид ванадію(IV) не розчинні у воді, але досить легко розчиняються у розчинах кислот з утворенням похідних ванаділу(IV) VO^{2+} і у розчинах лугів з утворенням похідних тетраванадієвої(IV) кислоти $H_2V_4O_9$:



Іони VO^{2+} обумовлюють світло-синій колір розчинів, а іони $V_4O_9^{2-}$ – бурий колір.

Для танталу і ніобію відомі диоксиди EO_2 , які також отримують при відновленні відповідних пентаоксидів воднем. При звичайних умовах диоксиди ніобію і танталу нерозчинні у воді розчинах кислот і лугів. Властивості NbO_2 і TaO_2 вивчено недостатньо.

Солі. Відомо досить багато солей, які відповідають основній і кислотній функції $VO(OH)_2$. Як приклад, можна привести сульфат $VOSO_4$, галогеніди $VOHal_2$, подвійні сульфати $M^I_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$ і $M^I_2SO_4 \cdot VOSO_4$ та

інші. Слід зауважити, що тетрагалогеніди $VHal_4$, які отримують при безпосередній взаємодії простих речовин, легко гідролізуються водою до $VOHal_2$. Серед похідних $H_2V_4O_9$ розчинними є лише тетраванадати(IV) лужних металів.

4.5. Сполуки V, Nb і Ta у ступені окиснення +5

Загальною закономірністю елементів підгрупи ванадію у ступені окиснення +5 є підвищення стабільності сполук по ряду V-Nb-Ta. Наприклад, серед галогенідів для ванадію, на відміну від ніобію і танталу, відомий лише VF_5 , оскільки ванадій(V) окиснює всі галогенід-іони окрім фторид-іонів F^- .

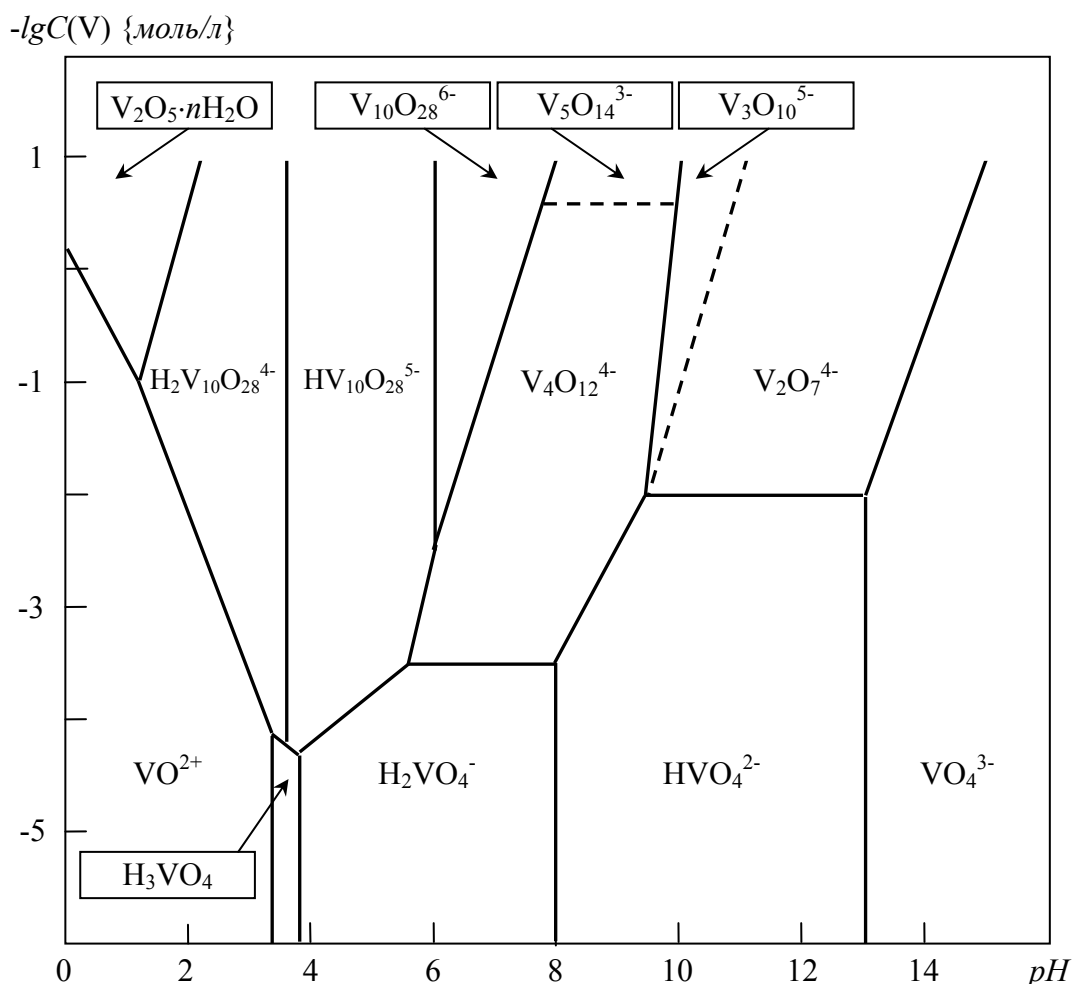
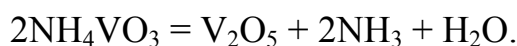
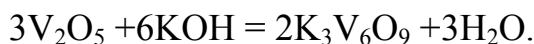
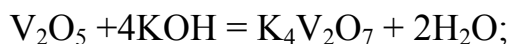
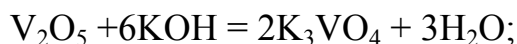


Рис.4.1. Номограма для визначення стану сполук ванадію(V) у водних розчинах у залежності від концентрації V(+5) і pH.

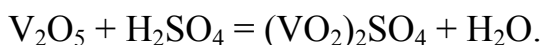
Ванадій. Оксиди, гідроксиди і солі. Пентаоксид ванадію можна отримати або при безпосередній взаємодії простих речовин, або при нагріванні метаванадату амонію:



У воді V_2O_5 розчиняється слабо ($\sim 0,007$ г/л), але добре розчиняється у розчинах лугів з утворенням різноманітних ванадатів(V), наприклад:



Оксид ванадію(V) розчиняється у концентрованих кислотах з утворенням похідних ванаділу(V) VO_2^+ :



При дії на ванадати розчинами лугів утворюється червоно-коричневий осад ванадієвої кислоти $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Солі. Хімічний склад водних розчинів ванадатів суттєво залежить від концентрації pH і температури.

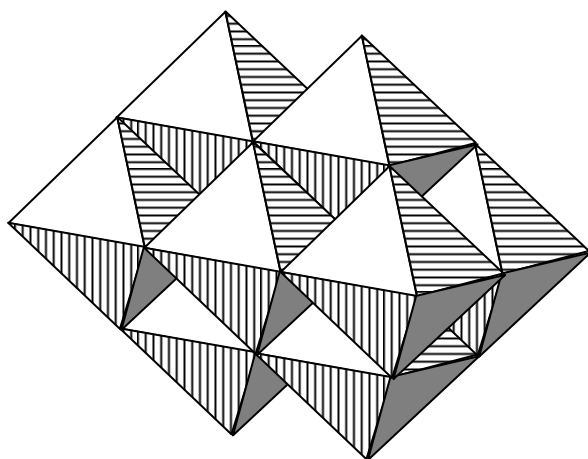


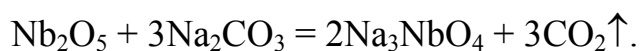
Рис.4.2. Будова іону $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

При низьких концентраціях ($< 10^{-4}$ моль/л) переважають мономерні форми – VO_2^+ , HVO_3 , HVO_4^{2-} і VO_4^{3-} . Підвищення концентрації і зменшення pH сприяє утворенню полімерних форм – $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$ та інших. На рис. 4.1 представлено номограму для визначення переважаючих форм іонів ванадію(V) у залежності від pH і концентрації. Поліванадати, як

структурний елемент, вміщують октаедри VO_6 , які з'єднуються ребрами. На рис. 4.2 показано для прикладу будову іону $V_{10}O_{28}^{6-}$.

Слід зауважити, що аніони, які присутні у водних розчинах, не завжди переходять у тверду фазу при кристалізації.

Ніобій і тантал. Оксиди, гідроксиди і солі. Ніобій і тантал утворюють досить інертні нерозчинні у воді і кислотах оксиди Nb_2O_5 і Ta_2O_5 білого кольору. Перевести у розчинні форми Nb_2O_5 і Ta_2O_5 можна лише при сплавленні даних оксидів з лугами або карбонатами лужних металів, наприклад:



При дії на ніобати або танталати розчинами лугів утворюються осади гідратованих оксидів $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ або $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$. Гідратовані оксиди

більш реакційноздатні ніж Nb_2O_5 і Ta_2O_5 і здатні розчинятися у розчинах лугів, концентрованої сірчаній і фтористоводневій кислотах.

При сплавленні $\text{Э}_2\text{O}_5$ з лугами можна отримати $\text{M}^I\text{ЭO}_3$, $\text{M}^I_3\text{ЭO}_4$ або $\text{M}^I_4\text{Э}_2\text{O}_7$. З водних розчинів було виділено також пента- $\text{M}^I_7\text{Э}_5\text{O}_{16}$ і гекса- $\text{M}^I_8\text{Э}_6\text{O}_{19}$ ніобати і танталати. Як і у випадку поліванадатів, полініобати і політанталати вміщують октаедри ЭO_6 , що з'єднані ребрами (рис. 4.3).

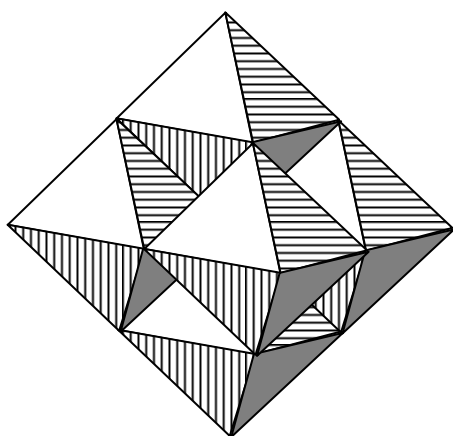


Рис.4.3. Будова іонів $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ і $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

Похідні, що відповідають основній функції $\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вивчено значно менше. Так, є відомості про отримання $\text{ЭO}(\text{NO}_3)_3$, ЭOPO_4 , $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4$, $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ і деяких інших солей.

Комплексні сполуки. Для ванадію найбільш характерними є фторидні, хлоридні, ціанідні, роданідні і оксалатні комплекси. Найбільш характерними фторидними і хлоридними комплексами є комплекси складу: $\text{M}^I[\text{V}^{+5}\text{F}_6]$ ($\text{M}^I=\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+$), $\text{M}^I_2[\text{V}^{+5}\text{OF}_5]$ ($\text{M}^I=\text{K}^+, \text{Na}^+$,

NH_4^+), $\text{K}[\text{V}^{+3}\text{Cl}_4]$ і $\text{K}_2[\text{V}^{+5}\text{Cl}_5]$.

Серед ціанідних, роданідних і оксалатних комплексів найбільш поширеними є $\text{K}_4[\text{V}^{+2}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{V}^{+3}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{V}^{+4}\text{O}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_3[\text{V}^{+3}(\text{SCN})_6]$, $\text{K}_2[\text{V}^{+4}\text{O}(\text{SCN})_4]$, $\text{M}^I_3[\text{V}^{+3}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ і $(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{+4}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Для ніобію і танталу характерними є фторидні, роданідні і оксалатні комплекси.

У концентрованих розчинах HF ніобій і тантал утворюють добре розчинні комплексні кислоти складу $\text{H}_2[\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{F}_7]$. При зниженні концентрації HF $\text{H}_2[\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{F}_7]$ гідролізуються з утворенням оксофторидів: $[\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{OF}_5]^{2-}$, $[\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{OF}_4]^-$, $[\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{OF}_6]^{3-}$. У присутності KF утворюються кристалічні солі $\text{K}_2[\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{F}_7]$.

У кислих розчинах у присутності роданід іонів утворюються комплекси складу $\text{H}[\text{NbO}(\text{SCN})_4]$ і $\text{H}_2[\text{TaO}(\text{SCN})_5]$.

У розчинах щавлевої кислоти утворюються комплексні кислоти $\text{H}[\{\text{Nb}, \text{Ta}\}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. У кристалічному стані було виділено комплекси $\text{M}^I_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{M}^I=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{K}[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ та інші.

4.6. Якісні реакції V(V), Nb(V) і Ta(V)

Утворення пероксидних сполук V(V) у кислому і лужному середовищі.

При взаємодії сполук ванадію(V) з розбавленим (~1%) розчином пероксиду водню у кислому середовищі утворюються пероксидні сполуки ванадію(V), які мають рожеве або червоне забарвлення, а у лужному середовищі – жовте забарвлення. У лужному середовищі утворюються переважно пероксоаніони складу $[\text{VO}_3(\text{O}_2)]^{3-}$ і $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$, а у кислому – пероксокатіони $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^+$.

Екстракція роданідного комплексу Nb(V) ефіром.

До солянокислого розчину солей Nb(V) додають розчин SnCl_2 у соляній кислоті (15%-ний розчин SnCl_2 у 4Н-розчині HCl). Потім додають 20%-ний розчин KSCN і екстракують роданідний комплекс $[\text{NbO}(\text{SCN})_4]^-$ ефіром. У присутності Nb(V) ефірний шар забарвлюється у жовтий колір.

Утворення малорозчинного $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$.

До розчину солей тантала у HF додають розчин KF , що призводить до кристалізації малорозчинного $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ у вигляді довгих, тонких призм.

4.7. Біохімічні властивості V, Nb і Ta

Ванадій. Остаточні біологічні функції ванадію не встановлено, але є дані, що ванадій(V) прискорює дію ферментів, приймає участь у метаболізмі цукру у крові і метаболізмі жирів. Дані про токсичну дію ванадію на організм людини відсутні. На лабораторних тваринах встановлено, що отруєння ванадієм призводить до враження нервової системи, нирок, печінки і кровотворних тканин. Сильні отруєння ванадієм призводять до смерті.

Ніобій і тантал відносять до абіогенних малотоксичних елементів.

5. ПІДГРУПА ХРОМУ

5.1. Загальна характеристика елементів підгрупи хрому

Підгрупу хрому утворюють *d*-елементи VI групи, а саме: хром Cr, молібден Mo і вольфрам W.

Внаслідок близьких значень атомних і іонних радіусів, значень електронегативності молібден і вольфрам за своїми властивостями більш подібні між собою, ніж до хрому.

Ступінь окиснення +3 є найбільш характерним хрому. Для молібдену і вольфраму найбільш характерним є вищий ступінь окиснення +6.

У хімічних сполуках хром проявляє ступені окиснення 0, +2, +3, +4, +5, +6. Найбільш характерним є ступінь окиснення +3.

Характерною особливістю хімії хрому є утворення значної кількості комплексних сполук і різноманітні окисно-відновні реакції.

Щодо хімії молібдену і вольфраму, то до характерних особливостей слід віднести перш за все утворення кластерів, а також ізополі- і гетерополісполук. Найважливіші властивості елементів підгрупи хрому приведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

Властивості елементів підгрупи хрому.

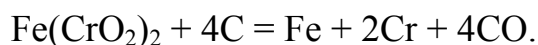
Елемент, електронна конфігурація	$R(\text{Э}), \text{нм}$	$R(\text{Э}^{6+}), \text{нм}$	EH	I_n, eV		
				I_1	I_2	I_3
^{24}Cr [Ar] $3d^5 4s^1$	0,127	0,035	1,56	6,76	16,49	30,95
^{42}Mo [Kr] $4d^5 5s^1$	0,137	0,065	1,8	7,10	16,16	27,14
^{74}W [Xe] $5d^5 6s^2$	0,140	0,065	1,7	7,98	17,7	—

5.2. Хімічні властивості хрому

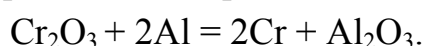
5.2.1. Знаходження у природі і отримання

У природі хром зустрічається головним чином у вигляді *хромистого залізняку (хроміту)* – $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. В значних кількостях хромистий залізняк зустрічається на Уралі і Південній Африці. Поряд з хромистим залізняком промислове значення має також *червона свинцева руда* PbCrO_4 , яка в основному зустрічається в Бразилії і на Уралі. Часто хром зустрічається в алюмінієвих мінералах, як замісник алюмінію. Наприклад, *смарагд* являє собою забарвлений в глибокий темно-зелений колір *берил*, в якому алюміній замінено на хром.

В металургії хром звичайно отримують у вигляді сплаву з залізом, який називають *ферохромом* (вміст хрому становить до 60%). Відновлення $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ проводять вуглецем в електричних печах:



Відносно чистий хром можна отримати алюмотермічним методом:



5.2.2. Властивості простої речовини

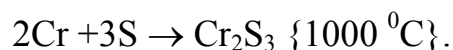
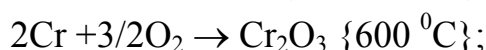
У вигляді простої речовини хром є блискучим металом сіривато-білого кольору. Хімічно чистий хром – досить пластичний метал. Домішки, що містяться у технічному хромі додають йому значної твердості. Найбільш важливі фізико-хімічні властивості хрому подано у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2.

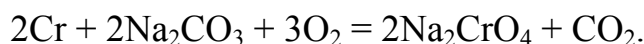
Фізико-хімічні властивості хрому.

Проста речовина	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$S_f^0, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$E^0(\text{Э}^{2+}/\text{Э}), \text{В}$
Cr	1890	3390	7,2	23,6	-0,44

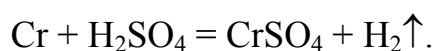
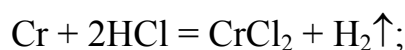
Хром належить до металів середньої активності ($E^0(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr})=-0,44 \text{ В}$), але при звичайних умовах проявляє досить малу хімічну активність. Це обумовлено утворенням на поверхні хрому тонкого, але дуже щільного шару малоактивного оксиду Cr_2O_3 . При звичайних умовах хром помітно взаємодіє лише зі фтором, але при нагріванні взаємодіє з багатьма неметалами, наприклад:



Хром проявляє високу хімічну стійкість до дії води, лугів (при відсутності сильних окисників) і практично не піддається атмосферній корозії. При високих температурах у присутності кисню хром взаємодіє з лугами або карбонатами лужних металів:



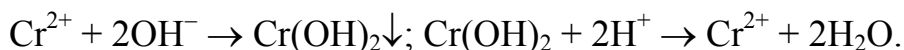
В азотній кислоті (розбавленій і концентрованій) хром пасивується. В сірчаній і соляній кислотах хром розчиняється з утворенням похідних хрому(II):



5.2.3. Сполуки Cr(II)

Оксид і гідроксид. Існування оксиду хрому(II) достовірно не встановлено. Гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (нерозчинна у воді речовина жовтого

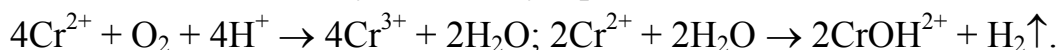
кольору), який може бути отриманий за обмінними реакціями, проявляє лише основні властивості:



На повітрі $\text{Cr}(\text{OH})_2$ окиснюється до $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Солі. У водних розчинах іон Cr^{2+} існує у вигляді аквокомплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, який обумовлює синій колір розчинів солей хрому(II). Солі $\text{Cr}(\text{II})$ можна отримати відновленням солей $\text{Cr}(\text{III})$ воднем у розчині у момент виділення. Галогеніди CrHal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) можна також отримати при взаємодії металічного хрому з HHal при температурах 600-700 °С.

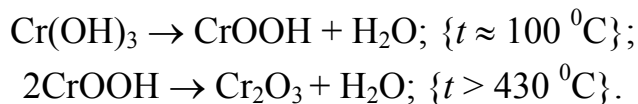
Всі галогеніди хрому, окрім CrF_2 , добре розчинні у воді. Солі $\text{Cr}(\text{II})$ досить легко окиснюються киснем повітря, а при відсутності окисників повільно відновлюють воду до молекулярного водню:



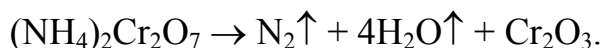
Переважає більшість сполук хрому(II) окиснюється киснем повітря до сполук хрому(III).

5.2.4. Сполуки $\text{Cr}(\text{III})$

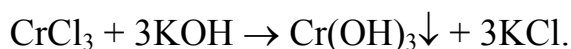
Оксид і гідроксид. Ступінь окиснення +3 є найбільш характерним для хрому. Хром утворює оксид Cr_2O_3 – речовина темно-зеленого кольору і гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – речовина сіро-зеленого або сіро-фіолетового кольору. Більш точно склад гідроксиду хрому(III) виражається формулою $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Оксид і гідроксид практично нерозчинні у воді. Оксид можна одержати або при безпосередньому окисненні хрому киснем, або термічною дегідратацією гідроксиду хрому(III), яка протікає за двома стадіями:



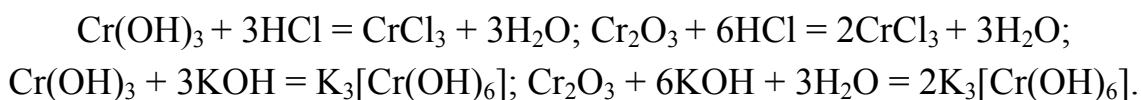
Для отримання оксиду хрому(III) часто використовують реакцію термічного розкладу біхромату амонію:



Гідроксид хрому(III) звичайно одержують за обмінними реакціями з розчинів електrolітів:

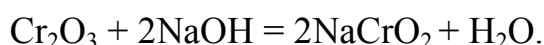
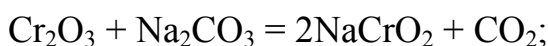


Оксид і гідроксид хрому(III) мають амфотерні властивості:



Іони $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ обумовлюють смарагдово-зелене забарвлення водних розчинів хроматів(III). У водних розчинах іони $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ можуть існувати лише у сильнолужному середовищі, тому при розбавленні розчинів хроматів(III) водою протікає їх повний гідроліз з утворенням $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

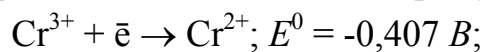
При прожарюванні Cr_2O_3 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) з лугами або основними оксидами утворюються безводні хромати(III) складу $\text{Me}^{\text{I}}\text{CrO}_2$ або $\text{Me}^{\text{II}}(\text{CrO}_2)_2$. Хромати(III) утворюються також при прожарюванні Cr_2O_3 з карбонатами лужних металів.



Солі. У водних розчинах іон Cr^{3+} існує у вигляді аквокомплексів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, які мають фіолетове забарвлення. Солі Cr^{3+} у значній мірі піддаються гідролізу. Деякі солі, наприклад $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ або Cr_2S_3 піддаються повному гідролізу.

Відомо багато солей, що вміщують іон Cr^{3+} : сульфат $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, нітрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 7, 9$), ортофосфат $\text{CrPO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, галогеніди та інші. Для Cr^{3+} характерне також утворення подвійних солей – галунів $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, де M^{I} – іон лужного металу або NH_4^+ .

Окисно-відновні властивості. Оскільки сполуки хрому(III) є найбільш стабільними сполуками хрому, то окиснення або відновлення іону Cr^{3+} можна здійснити лише сильними окисниками або сильними відновниками. При окисненні сполук хрому(III) звичайно утворюються похідні хрому(VI), а при відновленні – похідні хрому(II):



В кислому середовищі продуктом окиснення іону Cr^{3+} є дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а у лужному – хромат-іон CrO_4^{2-} .

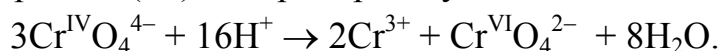
Комплексні сполуки. Для хрому(III) характерним є утворення як катіонних, так і аніонних комплексів.

Координаційне число іону Cr^{3+} в більшості комплексів дорівнює шести. Найбільш характерними і добре вивченими комплексами хрому(III) є галогенідні, гідроксо- і аквокомплекси: $\text{K}_3[\text{CrF}_6]$; $\text{K}_3[\text{CrCl}_6]$; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ та інші. Аміачні комплекси

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, стабільні у кристалічному стані поступово повністю розкладаються водою з утворенням аміаку і гідроксиду хрому(III).

5.2.5. Сполуки Cr(IV) і Cr(V)

Ступені окиснення +4 і +5 є найменш характерними для хрому. Для хрому(IV) отримані оксид CrO_2 і гідрати $\text{CrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, але природа і властивості цих сполук остаточно не встановлені. Значно краще вивчено властивості хроматів(IV) типу $\text{M}^{\text{I}}_4\text{CrO}_4$ і $\text{M}^{\text{II}}_2\text{CrO}_4$. В кристалічному стані хромати(IV) досить стабільні. У водних розчинах, особливо в при низьких значеннях pH , хромати(IV) диспропорціонують за схемою:



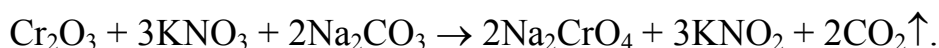
Оксид і гідроксид хрому(V) невідомі. Найбільш дослідженими сполуками хрому(V) є пентафторид CrF_5 , оксотетрахромати(V) $\text{M}^{\text{I}}\text{CrOF}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Ag}$), хромати(V) $\text{M}^{\text{I}}_3\text{CrO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$) і деякі інші.

5.2.6. Сполуки Cr(VI)

Оксид і гідроксид. Оксид хрому(VI) – речовина темно-червоного кольору, утворюється при взаємодії хроматів або біхроматів з концентрованою сірчаною кислотою. При розчиненні CrO_3 у воді утворюються хромові кислоти складу $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4$). Збільшення концентрації розчину призводить до зростання ступеня конденсації, тобто до зростання індексу n у формулі $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$. Кислоти, що утворюються називаються відповідно хромова, дихромова, трихромова і тетрахромова кислота. Слід підкреслити, що хромові кислоти, на відміну від CrO_3 , у вільному стані не виділені і відомі лише у вигляді водних розчинів. Деякі солі поліхромових кислот, наприклад солі лужних металів, можна виділити у вільному стані. Оксид і гідроксиди хрому(VI) проявляють кислотні властивості і є дуже сильними окисниками. При нагріванні вище 200°C оксид хрому(VI) розкладається з утворенням оксиду хрому(III):



Солі хромових кислот. Солі хромових кислот звичайно отримують виходячи з хроматів $\text{M}^{\text{I}}_2\text{CrO}_4$ (M^{I} – лужний метал), які в свою чергу можна отримати при сплавленні Cr_2O_3 з лугами або карбонатами лужних металів у присутності окисників:



Поліхромати утворюються при дії кислот на хромати. Наприклад, якщо подіяти на хромат калію сірчаною кислотою то спочатку утворюється дихромат (біхромат) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, потім трихромат $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$,

потім тетрахромат $K_2Cr_4O_{13}$. При подальшому підкисленні розчину утворюється оксид хрому(VI):

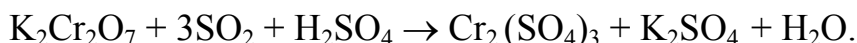
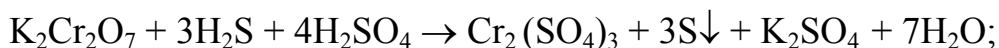
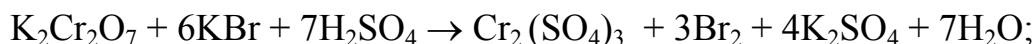


При дії на розчини поліхроматів лугами процес іде у зворотному напрямку до утворення хромату калію.

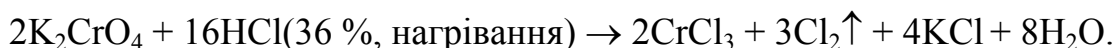
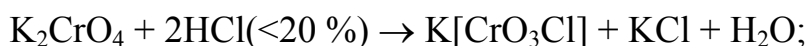
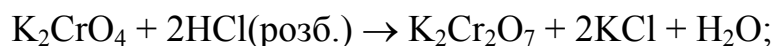
Основними формами існування хроматів у розбавлених розчинах є хромат-іон CrO_4^{2-} (жовте забарвлення) і біхромат-іон $Cr_2O_7^{2-}$ (жовтогаряче забарвлення). Хромат-іон існує у лужному середовищі, а біхромат-іон – у кислому середовищі. Взаємні переходи хромату і біхромату можна виразити схемою:



Хромати є досить сильними окисниками, особливо у кислому середовищі, наприклад:



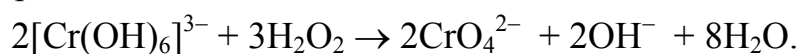
Згідно з величиною стандартних окисно-відновних потенціалів хлорид-іон може бути окиснений біхромат-іоном (або хромат-іоном), але взаємодія соляної кислоти і хлоридів з хроматами має деякі особливості. У залежності від умов (концентрація реагентів, температура) можливі різноманітні варіанти протікання взаємодії хроматів з хлоридами:



5.2.7. Якісні реакції іонів Cr(III)

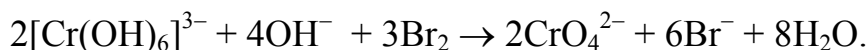
Окиснення сполук хрому(III) до хромат- або дихромат-іонів.

Окиснення в лужному середовищі. При дії надлишку лугу на солі Cr^{3+} утворюються гідроксокомплекси, які окислюються пероксидом водню з утворенням хромат-іонів:

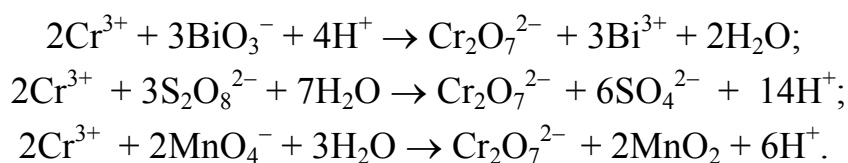


До 2-3 крапель розчину солі Cr^{3+} додають 3-4 краплі розчину лугу, 4-5 крапель 3 %-ного розчину H_2O_2 і нагрівають до кипіння. Окиснення слід вважати закінченим, коли колір розчину стає жовтим. Замість

пероксиду водню можна взяти 3-4 краплі бромної води. У цьому випадку реакція протікає за рівнянням:



Окиснення у кислому середовищі. Іони Cr^{3+} у кислому середовищі окиснюються сильними окисниками – вісмутатом калію KBiO_3 або персульфатом амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, перманганатом калію KMnO_4 і деякими іншими окисниками. У даному випадку іони Cr^{3+} окиснюються до дихромат-іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, які мають жовтогаряче забарвлення. Окиснення за допомогою KBiO_3 і KMnO_4 звичайно проводять у азотнокислому середовищі, а окиснення за допомогою $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – в присутності сірчаної кислоти. В останньому випадку використовують каталізатор – 1-2 краплі розчину AgNO_3 .



5.3. Хімічні властивості Молібдену і Вольфраму

5.3.1. Знаходження у природі і отримання

Молібден. Молібден є типовим рідкісним елементом. Основними джерелами молібдену є сульфідні поліметалічні руди. Найважливішим мінералом молібдену є *молібденіт* MoS_2 .

Геохімія молібдену у біосфері тісно зв'язана з живими організмами. Середній вміст молібдену в організмах складає приблизно $1 \cdot 10^{-5} \%$.

Сировиною для виробництва молібдену є молібденові концентрати, які отримують при переробці сульфідних поліметалевих руд. Молібденові концентрати випалюють, очищують від домішок і отримують MoO_3 . Металічний молібден отримують відновленням MoO_3 у потоці сухого водню при нагріванні.

Вольфрам. До основних мінералів вольфраму відносяться *шееліт* CaWO_4 і *вольфраміт* $\{\text{Fe}, \text{Mn}\}\text{WO}_4$.

Для отримання вольфраму використовують шеелітові або вольфрамітові концентрати. При нагріванні концентратів з водним розчином карбонату натрію отримують вольфрамат натрію Na_2WO_4 , з розчину якого виділяють вольфрамову кислоту H_2WO_4 . При нагріванні вольфрамової кислоти до $700-800 \text{ }^\circ\text{C}$ отримують оксид вольфраму(VI) WO_3 .

Металічний вольфрам (як і молібден) отримують відновленням MoO_3 у потоці сухого водню при нагріванні.

5.3.2. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин молібден і вольфрам – сірувато-білі метали. Молібден і вольфрам характеризуються високими значеннями температур плавлення і кипіння. Вольфрам є найбільш тугоплавким серед металів. Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

Фізико-хімічні властивості молібдену і вольфраму.

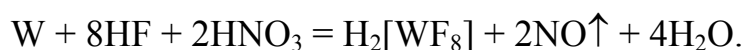
Проста речовина	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	S_{f}^0 Дж/(моль·К)
Mo	2620	4800	10,2	9,54
W	3380	5900	19,3	19,61

При кімнатній температурі Mo і W на повітрі є досить стабільними. При нагріванні до температур 500-700 $^\circ\text{C}$ молібден і вольфрам реагують з киснем повітря з утворенням MoO_3 або WO_3 . Зі фтором реакція протікає вже при кімнатній температурі з утворенням гексафторидів ЭF_6 .

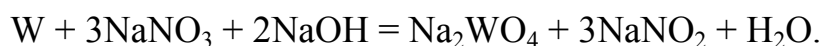
З хлором реакція протікає при нагріванні до утворення MoCl_5 або WCl_6 . Існування MoCl_6 не доведено.

При підвищеному тиску молібден і вольфрам при нагріванні до 500-700 $^\circ\text{C}$ утворюють карбоніли складу $[\text{Э}(\text{CO})_6]$.

Розбавлені кислоти на молібден і вольфрам не діють. Найкраще Mo і W розчиняються у суміші азотної і плавикової кислот:



З лугами молібден і вольфрам у відсутності окисників практично не реагують. Напроти, при нагріванні з лугами у присутності нітратів, KClO_3 або Na_2O_2 реакція протікає досить швидко, наприклад:



5.3.3. Сполуки Mo і W у нижчих ступенях окиснення

Оксиди і гідроксиди. Утворення оксидів і гідроксидів для Mo і W у нижчих ступенях окиснення є малохарактерним. В нижчих ступенях

окиснення для молібдену і вольфраму відомі наступні оксиди: MoO_2 , WO_2 і Mo_2O_5 .

Оксид молібдену (IV) отримують при відновленні MoO_3 воднем при температурах нижче 470°C . MoO_2 – тверда речовина коричнево-фіолетового кольору з мідним блиском. Оксид молібдену(IV) не розчиняється у розбавлених кислотах, але азотною кислотою окиснюється до молібденової кислоти. За своїми властивостями оксид вольфраму(IV) подібний до оксиду молібдену(IV).

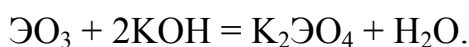
Оксид молібдену(V) отримують при нагріванні металічного молібдену і MoO_3 при температурі 750°C . Mo_2O_5 – тверда речовина фіолетового кольору, розчиняється в кислотах при нагріванні. З водних розчинів, що вміщують сполуки молібдену(V) при взаємодії з розчином аміаку виділяється гідроксид $\text{MoO}(\text{OH})_3$.

Молібденова і вольфрамова синь. При взаємодії розчинів молібдатів, вольфраматів або водних суспензій MoO_3 і WO_3 при $\text{pH} < 7$ деякими відновниками (Sn^{II} , SO_2 , H_2S та інші.) утворюються суміші оксидів і гідроксидів синього кольору так звана *молібденова або вольфрамова синь*. Оксиди і гідроксиди, що входять до складу сині вміщують Mo і W у нижчих ступенях окиснення. Остаточний хімічний склад молібденової і вольфрамової сині не встановлено.

5.3.4. Хімічні властивості молібдену(VI) і вольфраму(VI)

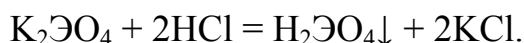
Оксиди і гідроксиди. Оксиди MoO_3 (білого кольору) і WO_3 (жовтого кольору) практично нерозчинні у воді і проявляють переважно кислотний характер.

MoO_3 і WO_3 розчиняються у лугах з утворенням молібдатів і вольфраматів:

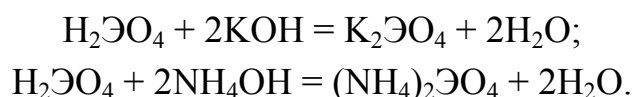


Оксиди молібдену(VI) і вольфраму(VI) є досить стабільними сполуками і не розкладаються при переході у газову фазу при температурах 1155 і 1670°C відповідно.

Молібденову і вольфрамову кислоти можна отримати за обмінними реакціями з розчинів їх солей:



Свіжеосаджені молібденова і вольфрамова кислота легко розчиняються у розчинах лугів і аміаку:



Гідроксиди $\text{H}_2\text{ЭО}_4$ при нагріванні ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) легко розкладаються з утворенням відповідних оксидів ЭО_3 .

Катіонні форми. Дисоціація молібденової кислоти за катіонним

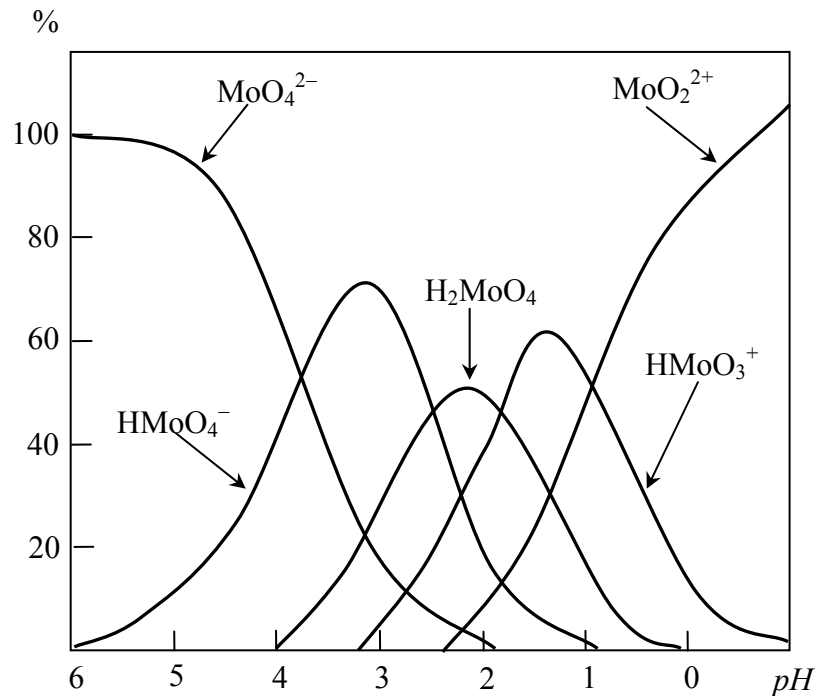


Рис. 5.1. Стан іонів молібдену при $pH < 7$.

типом спостерігається лише при $pH < 1-2$. Утворення полімерних катіонних форм для молібдену(VI) не є характерним. Катіонні форми молібдену(VI) досліджено недостатньо повно. Найбільш вірогідно, що у кислих розчинах існують катіони MoO_2^{2+} і HMoO_3^+ (рис.5.1).

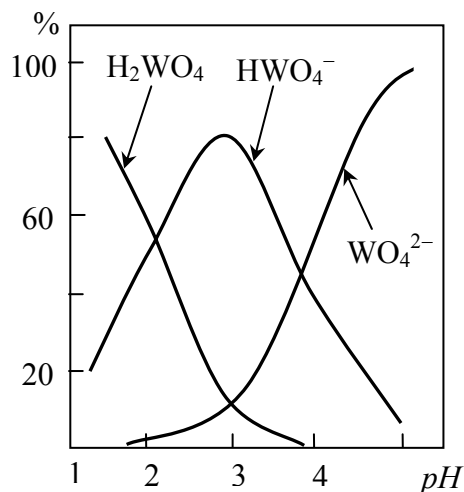


Рис. 5.2. Стан іонів вольфраму при $pH < 7$.

Для вольфраму вивчено стан іонів у кислому середовищі ($pH < 7$) при низьких ($\leq 10^{-3}$ моль/л) концентраціях (рис. 5.2). Встановлено, що у сильно кислому середовищі $[\text{H}^+] > 1$ моль/л вольфрамова кислота дисоціює за основним типом. Катіонні форми вольфраму(VI) вивчено недостатньо. При $pH < 1$ достовірно було встановлено наявність двох катіонів: HWO_3^+ (або $\text{WO}_2(\text{OH})^+$) і катіону вольфрамилу WO_2^{2+} . Катіонні форми для

молібдену(VI) більш характерні ніж для вольфраму(VI), про що свідчать дані рис. 5.1 і рис. 5.2., а також розчинність молібденової і вольфрамової

кислот, наприклад, у соляній кислоті. Так, при 20 °С у 11М розчині НСІ утримується 280 г/л молібдену(VI) і лише 7,4 г/л вольфраму(VI).

Солі. Аніонні форми. Ізополісполуки. У залежності від концентрації розчинів, pH і температури аніони MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} полімеризуються з утворенням так званих ізополісполук – ізополімолібдатів і ізополівольфраматів.

Встановлено, що всі ізополісполуки як структурний елемент неодмінно вміщують октаедри MoO_6 або WO_6 . Для молібдену встановлено існування тетрамолібдатів (метамолібдатів) $[Mo_4O_{13}]^{2-}$, гептамолібдатів (парамолібдатів) $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ і октамолібдатів $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ та багатьох інших. На рис. 5.3, як приклад, приведено будову парамолібдат-іону $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ і октамолібдат-іону $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.

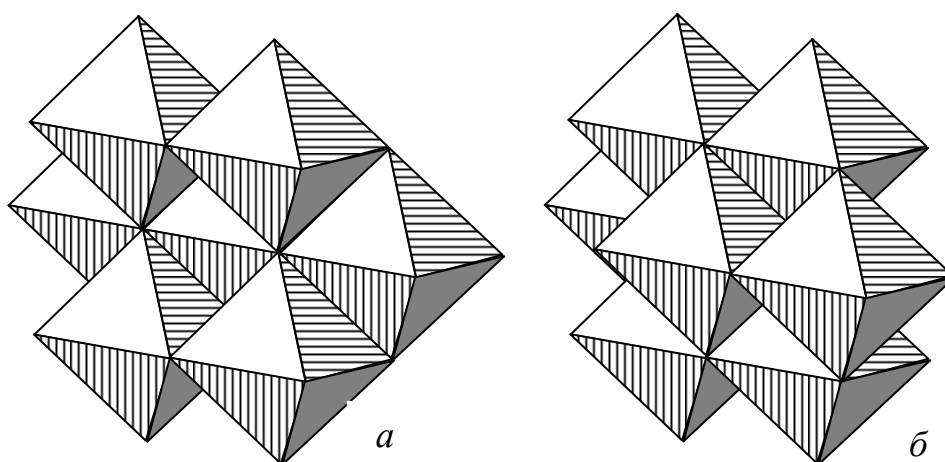


Рис. 5.3. Будова парамолібдат-іону $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (а) і октамолібдат-іону $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (б).

Для вольфраму виділена досить велика кількість сполук загальної формули $M_2^1O \cdot nWO_3 \cdot mH_2O$. Достовірно встановлено існування паравольфраматів $[HW_6O_{21}]^{5-}$ і $[W_{12}O_{41}]^{10-}$, а також метавольфрамату $[W_{12}O_{39}]^{6-}$. Загальною закономірністю утворення ізополісполук є збільшення ступеню полімеризації при зниженні pH водного розчину.

Гетерополісполуки. При заміщенні атомів W або Mo у складі молібдатів (вольфраматів) на атоми інших елементів (наприклад P або Si) при певних умовах утворюються гетерополісполуки. Гетерополікислоти і більшість їх солей добре розчинні у воді і є більш стабільними ніж ізополісполуки.

Для молібдену найбільш характерним є утворення гетерополісполук, які вміщують 6 або 12 атомів Mo, наприклад: $K_6[TeMo_6O_{24}] \cdot mH_2O$ або $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot mH_2O$. Найбільш характерними гетеросполуками вольфраму

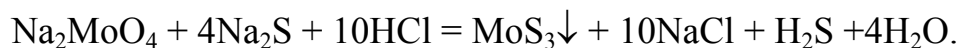
є сполуки, що вміщують 12 атомів вольфраму: $H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot mH_2O$, $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot mH_2O$, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot mH_2O$ та інші.

Комплексні сполуки. У різних ступенях окиснення молібден і вольфрам утворюють значну кількість комплексних сполук, серед яких найбільше значення мають галогенідні, ціанідні, роданідні і сульфідні комплекси. Як приклад, можна привести наступні комплекси: $[Mo^{+3}Cl_6]^{3-}$, $[Mo^{+3}(CN)_6]^{3-}$, $[Mo^{+4}(CN)_8]^{4-}$, $[Mo^{+4}(SCN)_6]^{2-}$, $[Mo^{+5}(CN)_8]^{3-}$, $[W^{+5}(CN)_8]^{3-}$, $[Mo^{+6}F_8]^{2-}$, $[W^{+6}F_8]^{2-}$, $[Mo^{+6}S_4]^{2-}$ і $[W^{+6}S_4]^{2-}$.

5.3.5. Якісні реакції Mo(VI) і W(VI)

Реакція утворення малорозчинного сульфїду молібдену Mo(VI) і W(VI).

До розчину молібдату (при відсутності сполук W(VI)) додають розчини сульфїду натрію і HCl. Сульфїд молібдену Mo(VI) поступово осаджується при $pH=2,5-3$ у вигляді бурого осаду:



Подібну реакцію використовують і для викриття вольфраму при відсутності у розчині сполук молібдену Mo(VI).

5.4. Біохімічні властивості Cr, Mo і W

Хром є біогенним мікроелементом. Організм людини вміщує приблизно 6 мг хрому, що складає 10^{-5} %. Найбільша кількість хрому знаходиться у кістках, волоссі і нігтях. Хром впливає на процеси кровотворення і займає центральне місце у метаболізмі вуглеводів.

Всі сполуки хрому (особливо сполуки хрому +6) отруйні і викликають запалення слизових оболонок шлунку і різноманітні захворювання шкіри.

Молібден – біогенний мікроелемент. В організмі людини молібден входить до складу семи ферментів. Молібден благотворно впливає на склад мікрофлори кишечника, сприяє видаленню з організму багатьох токсичних речовин і протистоїть токсичному накопиченню міді.

Щодобова доза молібдену для людини складає в середньому 200 - 500 мкг. Слід зауважити, що навіть відносно великі дози молібдену для більшості людей є безпечними.

Вольфрам належить до токсичних елементів. Вольфрам заміщує молібден у складі ферментів, що негативно впливає на біохімічні процеси в організмі.

6. ПІДГРУПА МАРГАНЦЮ

6.1. Загальна характеристика елементів підгрупи марганцю

До підгрупи марганцю входять *d*-елементи VII групи: марганець Mn, технецій Tc і реній Re. Найважливіші властивості елементів підгрупи марганцю приведено у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1.

Властивості атомів елементів підгрупи марганцю.

Елемент, електронна конфігурація	$R(\Xi)$, нм	$R(\Xi^{n+})$, нм	EH	Енергія іонізації I_n , eV
²⁵ Mn [Ar]3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ²	0,130	0,091(Mn ²⁺) 0,070(Mn ³⁺) 0,052(Mn ⁴⁺)	1,60	7,44(<i>I</i> ₁) 15,64(<i>I</i> ₂) 33,70(<i>I</i> ₃)
⁴³ Tc [Kr]4 <i>d</i> ⁶ 5 <i>s</i> ¹	0,127	—	1,9	7,28(<i>I</i> ₁) 15,26(<i>I</i> ₂) 29,55(<i>I</i> ₃)
⁷⁵ Re [Xe]5 <i>d</i> ⁵ 6 <i>s</i> ²	0,137	—	1,9	7,87(<i>I</i> ₁) 16,6(<i>I</i> ₂) —

За хімічними властивостями технецій і реній подібні між собою і помітно відрізняються від марганцю. Найбільша аналогія між властивостями Mn, Tc і Re спостерігається для ступеню окиснення +7. Для марганцю характерними ступенями окиснення є +2, +4 і +7, для технецію – +4 і +7 і для ренію – +3, +4 і +7.

Серед *d*-елементів VII групи найбільш детально вивчено властивості марганцю. Характерною особливістю хімії елементів марганцю є різноманітні окисно-відновні реакції.

Загальною закономірністю протікання ОВР з участю сполук марганцю є утворення певних сполук у залежності від характеру водного середовища. У кислому середовищі звичайно утворюються катіонні форми (найбільш часто Mn²⁺), у лужному середовищі – аніонні форми (найбільш часто MnO₄²⁻), а у нейтральному середовищі – похідні марганцю(IV) (частіше MnO₂).

6.2. Хімічні властивості марганцю

6.2.1. Найважливіші гірські породи і мінерали

Марганець найбільш часто зустрічається у вигляді мінералів: *піролюзиту* MnO_2 , *гаусманіту* Mn_3O_4 і *брауніту* Mn_2O_3 . Основні світові ресурси марганцевих руд (приблизно 88%) зосереджено в Україні (Нікопольське родовище) і у Грузії (Чіатурське родовище).

Деякі мінерали марганцю, наприклад *родоніт* $CaMn_4[Si_5O_{15}]$, широко використовують в ювелірній справі. Найбільше відоме родовище родоніту – Мало-Сидельніківське на Уралі. Перспективні родовища виявлено також в Середній Азії і в Україні.

6.2.2. Властивості простої речовини

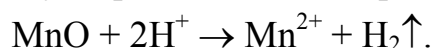
У вигляді простої речовини марганець – метал сріблясто-білого кольору. Основні фізико-хімічні властивості марганцю приведені у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2.

Фізико-хімічні властивості марганцю.

Проста речовина	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	$\rho, г/см^3$	S_f^0 Дж/(моль·К)	$E^0(Э^{2+}/Э), В$
Mn	1245	~2080	7,44	32,0	-1,179

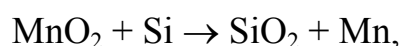
Марганець належить до досить активних металів – $E^0(Mn^{2+}/Mn) = -1,179 В$. Компактний метал на повітрі окиснюється лише з поверхні, подальше окиснення практично не протікає в наслідок утворення на його поверхні захисної оксидної плівки. Однак тонко подрібнений марганець окиснюється досить легко. При кімнатній температурі марганець повільно реагує з водою з виділенням молекулярного водню. Марганець легко розчиняється у кислотах з утворенням солей марганцю(II):



Взаємодія марганцю з азотною кислотою має деякі особливості. Дана реакція може протікати з виділенням молекулярного водню, а за певних умов ($\omega(HNO_3)=12,5\%$) H_2 є основним продуктом реакції (86 об. %).

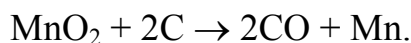
6.2.3. Одержання марганцю

Марганець одержують або кремнійтермічним методом:



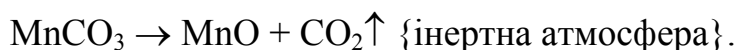
або електролізом водного розчину $MnSO_4$.

Значна частина всього марганцю, що добувається, споживається для виробництва легованих сталей. Тому з руд звичайно одержують не чистий марганець, а сплав марганцю заліза і вуглецю – *феромарганець* (70-90% Mn). Виплавку феромарганцю ведуть із суміші марганцевих і залізних руд в електропечах, при цьому марганець відновлюється вуглецем відповідно до рівняння реакції:



6.2.4. Сполуки марганцю(II)

Оксид і гідроксид марганцю(II). Для марганцю(II) відомий оксид MnO (речовина сіро-зеленого кольору) і гідроксид Mn(OH)₂ (речовина білого кольору). Оксид марганцю(II) звичайно одержують по реакції:



Оксид марганцю(II) має кубічну структуру типу NaCl (рис. 6.1). Подібну структуру має також значна кількість оксидів *d*-елементів складу ЭО, наприклад: VO, FeO, CoO, NiO і CdO.

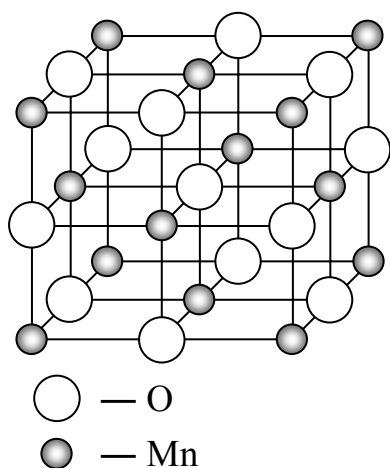
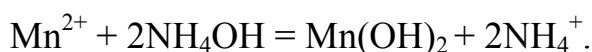


Рис.6.1. Структура MnO (тип NaCl).

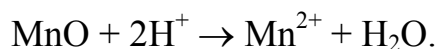
Гідроксид Mn(OH)₂ утворюється у вигляді білого осаду при дії лугів на розчини солей Mn²⁺. Гідроксид марганцю(II) – основа середньої сили, трохи розчинна у воді (*PP* ≈ 10⁻¹³). У наслідок

цього реакція:



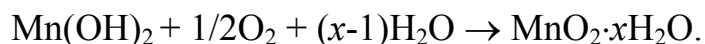
є зворотною і розчин аміаку, що містить сіль амонію, не осаджує Mn(OH)₂. Гідроксид марганцю(II) має деякі ознаки амфотерності. При тривалому нагріванні Mn(OH)₂ з концентрованими лугами утворюються гідроксоманганати(II). Деякі гідроксоманганати(II) отримані вільному стані, наприклад: K₄[Mn(OH)₆] і Ba₂[Mn(OH)₆] (речовини червоного кольору).

Як оксид MnO, так і гідроксид Mn(OH)₂ легко розчиняються у кислотах з утворенням відповідних солей:



Гідроксид Mn(OH)₂ легко окиснюється киснем повітря, тому осад гідроксиду марганцю(II), отриманий за обмінною реакцією, швидко темніє. При окисненні Mn(OH)₂ киснем повітря спочатку утворюються різні

похідні марганцю(III). Кінцевим продуктом окиснення $Mn(OH)_2$ є гідратований оксид $MnO_2 \cdot xH_2O$:



Солі марганцю(II). У водних розчинах іон Mn^{2+} існує у вигляді аквакомплексів $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, що додають розчинам рожеве забарвлення (розбавлені розчини майже безбарвні). Більшість солей $Mn(II)$, наприклад: сульфат, нітрат, хлорид та інші, добре розчинні у воді. До малорозчинних солей відносяться MnS , MnF_2 , $MnCO_3$ і $Mn_3(PO_4)_2$.

Комплексоутворення для марганцю (II) не є характерним.

Окисно-відновні властивості сполук марганцю(II). При дії сильних окисників сполуки марганцю(II) виявляють відновні властивості, наприклад:



Остання реакція використовується як якісна реакція на розчинні сполуки марганцю(II).

6.2.5. Сполуки марганцю(III)

Хімія марганцю(III) не відрізняється різноманітністю. У водних розчинах іон Mn^{3+} зовсім нестійкий і легко відновлюється до Mn^{2+} . При відсутності відновників Mn^{3+} диспропорціонує відповідно до рівняння реакції:



Оксид і гідроксид марганцю(III). Оксид марганцю Mn_2O_3 – зустрічається в природі у вигляді мінералу брауніту, який утворює коричнево-чорні скупчення, у більшості випадків у вигляді домішки до інших марганцевих руд. У лабораторії Mn_2O_3 звичайно одержують нагріванням MnO_2 або при нагріванні солей марганцю(II) (частіше карбонату марганцю(II)) на повітрі при температурах 530 - 850 °C. При нагріванні Mn_2O_3 до температур вище 900 °C відбувається утворення оксиду Mn_3O_4 , який умовно можна розглядати як манганат(III) марганцю(II) $Mn^{II}Mn^{III}O_4$.

Термодинамічні параметри, а саме температура і парціальний тиск кисню визначають області існування того чи іншого оксиду. На рис.6.2. представлено фрагмент $P(O_2)$ - T фазової діаграми системи $Mn - O$ у діапазоні температур 600-2100 °C і діапазоні парціального тиску кисню від 10^{-5} до 10^5 Па. На $P(O_2)$ - T фазовій діаграмі позначено області існування

розплаву оксидів $Mn_xO_c(p)$, область існування марганцю у рідкому стані $Mn(p)$, область існування MnO і Mn_3O_4 , а також умови переходу (фазову

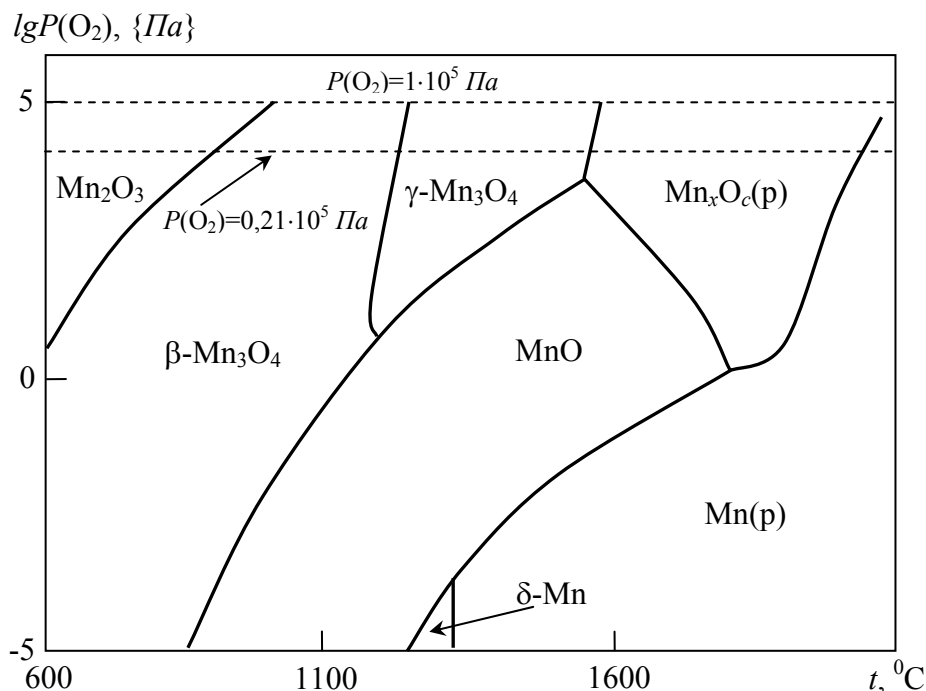
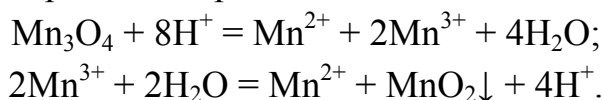


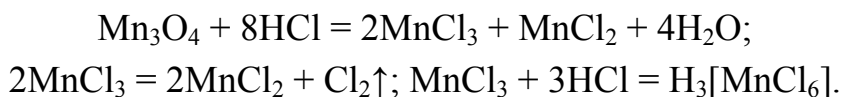
Рис. 6.2. Фрагмент $P(O_2)$ - T фазової діаграми системи $Mn - O$.

границю) Mn_3O_4 у Mn_2O_3 . Оксид марганцю Mn_3O_4 утворює дві кристалічні модифікації: низькотемпературну β - Mn_3O_4 зі структурою гаусманіту і високотемпературну γ - Mn_3O_4 зі структурою шпінелі.

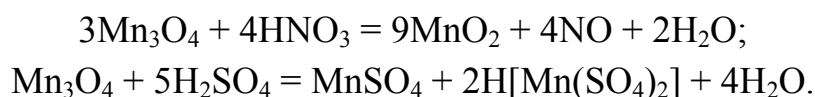
Хімічні властивості Mn_3O_4 . З розбавленими і концентрованими розчинами лугів Mn_3O_4 ні при кімнатній температурі, ні при наріванні практично не взаємодіє. При взаємодії з розбавленими сірчаною або соляною кислотами протікають реакції:



При взаємодії Mn_3O_4 з надлишком концентрованої соляної кислоти можливим є протікання реакції нейтралізації, окисно-відновної реакції і реакції комплексоутворення:



Комплекси $H_3[MnCl_6]$ є стабільними лише при значному надлишку хлорид-іонів. З концентрованими азотною і сірчаною кислотами Mn_3O_4 при нагріванні реагує відповідно до наступних рівнянь реакцій:

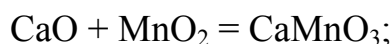


Первинним продуктом окиснення свіжеосадженого гідроксиду марганцю(II) є гідрат оксиду марганцю(III) $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ або $Mn(OH)_3$. Гідроксид $Mn(OH)_3$ при нагріванні до температури ~ 100 °C утворює гідроксид $MnO(OH)$ (речовина чорно-бурого кольору), що зустрічається у природі у вигляді *манганіту* (*бура марганцева руда*).

Солі марганцю(III). У водних розчинах солі марганцю(III) малостійкі: у кислому середовищі легко відновлюються до солей марганцю(II) у нейтральному і лужному середовищі гідролізуються з утворенням гідроксиду марганцю(III), що на повітрі швидко переходить у гідроксид марганцю(IV). Деякі солі (наприклад $MnCl_3$) виділити з водних розчинів не вдається. Комплексоутворення збільшує стійкість сполук марганцю(III). Найбільш характерними є ацидокомплекси, наприклад: $M^I_2[Mn^{III}Cl_5]$, $M^I_2[Mn^{III}F_5]$, $M^I[Mn^{III}F_4]$ (M^I – лужний метал) і деякі інші.

6.2.6. Сполуки марганцю(IV)

Оксид і гідроксид марганцю(IV). У ступені окиснення +4 марганець утворює оксид MnO_2 і гідроксид $Mn(OH)_4$, склад якого більш точно виражається формулою $MnO_2 \cdot xH_2O$. Оксид і гідроксид марганцю(IV) нерозчинні у воді, хімічно досить інертні речовини чорно-бурого кольору. MnO_2 і $Mn(OH)_4$ виявляють амфотерні властивості. Взаємодія оксиду марганцю(IV) з лугами і основними оксидами вивчено в недостатньо. При нагріванні MnO_2 взаємодіє з основними оксидами інших металів у різних співвідношеннях, наприклад:



При взаємодії CaO і MnO_2 отримані також сполуки складу: $CaO \cdot 2MnO_2$; $CaO \cdot 3MnO_2$; $CaO \cdot 5MnO_2$. Сполуки, що утворюються, називають манганатами(IV) або марганітами. Склад і властивості продуктів взаємодії MnO_2 з гідроксидами лужних металів достовірно не визначено.

Нагрівання MnO_2 з кислотами не приводить до утворення аквакомплексів марганцю(IV). У цих випадках протікають окисно-відновні реакції звичайно з утворенням солей марганцю(II):



Виділення молекулярного кисню відбувається у тому випадку, якщо кислота не окиснюється оксидом марганцю(IV).

Соли марганцю(IV). Прості солі марганцю(IV) дуже нестійкі. Найбільш добре вивчено сульфат $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ і фторид MnF_4 . Соли марганцю(IV) цілком гідролізуються водою з утворенням гідратованого оксиду $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Комплексні сполуки марганцю(IV). Для марганцю(IV) найбільш характерне утворення ацидокомплексів складу $\text{M}^I_2[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}_6]$, де M^I – лужний метал, $\text{L}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{IO}_3^-$. Приведені вище ацидокомплекси марганцю(IV), також як і прості солі, досить легко розкладаються водою.

6.2.7. Сполуки марганцю(V)

Ступінь окиснення +5 є для марганцю найменш характерним. Оксид і гідроксид марганцю(V) невідомі. З похідних п'ятивалентного марганцю відомі лише деякі солі складу $\text{M}^I_3\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4$ (M^I – лужний метал), які називають манганатами(V) або гіпоманганатами. Найбільш добре досліджено Na_3MnO_4 (речовина темно-зеленого кольору), який одержують прожарюванням стехіометричної суміші MnO_2 і NaOH при 800°C в атмосфері кисню. У водному розчині Na_3MnO_4 диспропорціонує за рівнянням реакції:



6.2.8. Сполуки марганцю(VI)

Сполуки, в яких марганець виявляє ступінь окиснення +6 відомо не багато.

Оксид і гідроксид марганцю(VI) у вільному стані не отримані, однак відомо досить багато солей марганцовистої кислоти – манганатів. Манганат калію одержують у промислових масштабах.

При промисловому отриманні K_2MnO_4 тонко подрібнений піролюзит змішують з 50%-ним розчином KOH і окиснюють киснем повітря при температурі 250°C . При більш високих температурах ($t > 500^\circ\text{C}$) манганат(VI) калію розкладається в основному за рівнянням реакції:



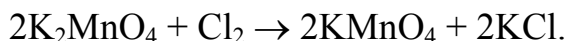
Іон MnO_4^{2-} (обумовлює інтенсивно зелене забарвлення розчинів) стійкий лише в сильнолужному середовищі. У нейтральному і кислому середовищі MnO_4^{2-} диспропорціонує відповідно до рівняння реакції:



У кислому середовищі манганат-іони є дуже сильними окисниками:



У нейтральному і лужному середовищі манганат-іони можуть бути окиснені сильними окисниками до перманганатів-іонів:



6.2.9. Сполуки марганцю(VII)

Оксид і гідроксид марганцю(VII). У ступені окиснення +7 марганець утворює оксид Mn_2O_7 і гідроксид HMnO_4 . Оксид марганцю(VII) (нестійка рідина темно-зеленого кольору) одержують при дії холодної концентрованої сірчаної кислоти на перманганат калію:



При звичайних умовах Mn_2O_7 розкладається з утворенням MnO_2 і молекулярного кисню, що містить домішку озону. При температурах вище 90°C відбувається вибуховий розпад оксиду марганцю(VII). Mn_2O_7 має надзвичайно сильні окисні властивості. Багато органічних речовин (наприклад: етанол, целюлоза та інші) загоряються при зіткненні з Mn_2O_7 .

При взаємодії Mn_2O_7 з водою утворюється марганцева кислота HMnO_4 . Розчини марганцевої кислоти мають червоно-фіолетове забарвлення. У звичайних умовах можна одержати розчини HMnO_4 з концентрацією не більше 20%. Підвищення концентрації марганцевої кислоти приводить до її розкладання з утворенням MnO_2 і молекулярного кисню. При низьких температурах (менше 0°C) марганцева кислота може бути отримана як у вигляді кристалогідрату $\text{HMnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так і у безводному стані. Так само як і Mn_2O_7 , безводна марганцева кислота є надзвичайно сильним окисником.

Солі марганцевої кислоти (перманганати, манганати(VII)). Солі марганцевої кислоти, як правило, добре розчинні у воді. Іон MnO_4^- додає водним розчинам червоно-фіолетове забарвлення. Із солей марганцевої кислоти на практиці найбільше часто використовують перманганат калію KMnO_4 (*марганцівка*). У промисловості KMnO_4 одержують електролізом концентрованої розчину K_2MnO_4 .

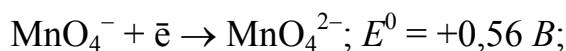
Водні розчини перманганатів нестійкі, тому що іон MnO_4^- розкладається відповідно до рівняння реакції:



У кислих розчинах реакція протікає повільно, але досить помітно. У нейтральних і слаболужних розчинах у темряві розкладання протікає вкрай повільно. Світло сприяє розкладанню MnO_4^- , тому розчини перманганатів зберігають у темному посуді.

Перманганати є сильними окисниками. Окисні властивості іону MnO_4^- істотно залежать від характеру водного середовища:

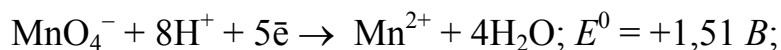
а) сильнолужне середовище



б) слаболужне і нейтральне середовище



в) кисле середовище



При нагріванні перманганат калію розкладається відповідно до рівняння реакції:

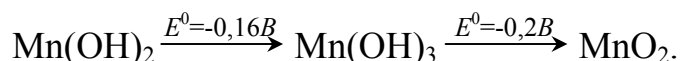


Приведена вище реакція використовується в лабораторії для одержання кисню.

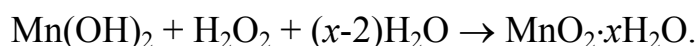
6.2.10. Якісні реакції іонів Mn(II)

Утворення малорозчинного гідроксиду марганцю(II).

Розчини лугів осаджують з розчинів солей марганцю(II) білий осад Mn(OH)_2 . Гідроксид марганцю(II) у лужному середовищі окиснюється киснем повітря і набуває буре забарвлення. Процес окиснення Mn(OH)_2 можна виразити у вигляді наступної схеми:



Окиснення можна значно прискорити додаванням пероксиду водню; при цьому Mn(OH)_2 відразу ж перетворюється в буро-чорний гідратований оксид марганцю(IV):

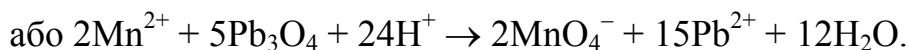
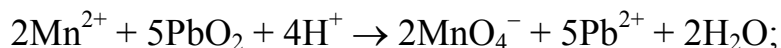


У кислому середовищі MnO_2 окиснює пероксид водню і марганець переходить у розчин у вигляді іону Mn^{2+} :



Утворення забарвлених перманганатів-іонів.

До пробіки додають 2-3 мікрошпателі PbO_2 або Pb_3O_4 , 5-6 краплі концентрованої азотної кислоти, 1-2 краплі розчину солі марганцю(II) і нагрівають до кипіння. Поява малинового забарвлення після відстоювання суміші свідчить про присутність у розчині перманганат-іону:



6.3. Хімічні властивості технецію і ренію

6.3.1. Знаходження у природі і отримання

Технецій. Технецій є першим елементом, який було отримано штучно. Найбільш стабільними ізотопами технецію є ^{99}Tc з періодом напіврозпаду $2,12 \cdot 10^5$ років, і ^{98}Tc з періодом напіврозпаду $1,5 \cdot 10^6$. Для дослідницьких цілей ^{99}Tc отримують в ядерних реакторах при опромінюванні молібдену або його сполук нейтронами.

Реній. Реній належить до рідкісних і розсіяних елементів. Вміст ренію у земній корі оцінюється величиною приблизно $1 \cdot 10^{-9}$ %. Звичайно реній отримують з відходів, що утворюються при переробці молібденових і мідних руд.

6.3.2. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин технецій і реній – метали сріблясто-білого кольору. Технецій і реній мають високі значення температур плавлення і кипіння. Реній за тугоплавкістю поступається лише вольфраму. Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 6.3.

Таблиця 6.3.

Фізико-хімічні властивості технецію і ренію.

Проста речовина	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$S^0_f, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
Tc	2200	4600	11,49	33,5
Re	3190	5600	21,04	36,5

Технецій і реній належать до малоактивних металів і тому при звичайних умовах не взаємодіють з водою, лугами (у відсутності окисників) і розбавленими кислотами.

При взаємодії з азотною кислотою Tc і Re окиснюються відповідно до технецієвої і ренієвої кислот:



Реній здатен реагувати з концентрованою сірчаною кислотою:



При нагріванні до 400°C в атмосфері кисню технецій і реній згорають з утворенням гептаоксидів $\text{Э}_2\text{O}_7$.

Фтор і хлор, у залежності від умов, окиснюють Tc і Re при нагріванні до TcF_6 , ReF_7 , ReF_6 , TcCl_4 , TcCl_6 , ReCl_5 .

6.3.3. Сполуки Tc і Re у нижчих ступенях окиснення

Оксиди і гідроксиди. У нижчих ступенях окиснення на теперішній час для технецію відомими є оксид TcO_2 , (існування оксиду TcO_3 остаточно не доведено) і гідратований оксид $TcO_2 \cdot nH_2O$. Для ренію відомі $Re_2O_3 \cdot nH_2O$, ReO_2 , $ReO_2 \cdot nH_2O$, ReO , Re_2O_3 , ReO_2 , Re_2O_5 і ReO_3 . Триоксид ренію можна отримати за реакцією:



У структурі ReO_3 атоми ренію розташовані у центрі октаедрів, які з'єднуються вершинами. (рис. 6.3).

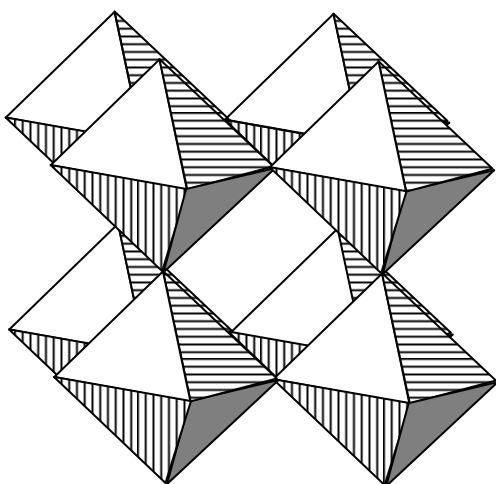


Рис. 6.3. Будова оксиду ReO_3 .

Серед d -елементів VII групи лише реній утворює стабільний оксид ReO_3 . Оксид ренію(VI) проявляє кислотні властивості і має низьку хімічну активність. При звичайних умовах ReO_3 не реагує ні з водою, ні з розбавленими розчинами лугів. Утворення ренатів(VI) складу $M^I_2ReO_4$ відбувається при нагріванні концентрованих розчинів лугів з ReO_3 .

Диоксид ренію отримують при відновленні Re_2O_7 металічним ренієм при температурах 200-250 °C.

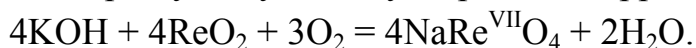


Гідратовані оксиди $TcO_2 \cdot nH_2O$, $Re_2O_3 \cdot nH_2O$ і $ReO_2 \cdot nH_2O$ отримують при взаємодії лугу з водними розчинами $K_2[TcCl_6]$, Re_3Cl_9 або $K_2[ReCl_6]$ відповідно.

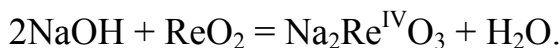
Солі. Для оксидів ReO_3 і ReO_2 характерною є кислотна функція. При сплавленні ReO_3 з оксидом натрію протікає реакція дипропорціонування з утворенням солей ренію(VII) і ренію(IV):



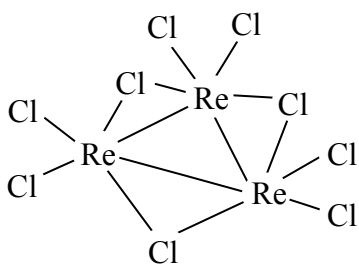
На повітрі ReO_2 реагує з лугами з утворенням перренатів:



При відсутності кисню у реакції ReO_2 з лугами утворюються оксоренати(IV) (реніти):



Галогеніди. При фторуванні технецію отримують суміш фторидів TcF_6 і TcF_5 . Взаємодія технецію з хлором призводить до утворення суміші

Рис.6.4. Будова кластеру Re_3Cl_9 .

TcCl_6 і TcCl_4 . Для ренію отримано ReF_7 і ReF_5 , а також хлориди ReCl_6 , ReCl_5 , ReCl_4 і Re_3Cl_9 . Хлорид ренію Re_3Cl_9 має кластерну будову (рис. 6.4). Для ренію отримано також ReBr_5 , Re_3Br_9 , ReI_3 і ReI_2 .

Комплексні сполуки.

Для технецію характерним є утворення галогенідних комплексів складу $\text{M}^1[\text{Tc}^{+5}\text{Hal}_6]$ і $\text{M}_2^1[\text{Tc}^{+4}\text{Hal}_6]$, де M^1 – Na^+ , K^+ , а Hal – F, Cl, Br, I. На відміну від хлоридних, бромідних і йодидних комплексів, які легко гідролізуються навіть у кислому середовищі, фторидні комплекси стікі до гідролізу.

Для ренію(VI) отримано жовтогарячі малорозчинні у воді комплекси складу $\text{M}_2^1[\text{ReF}_8]$, $\text{M}^1[\text{ReF}_7]$, які повільно гідролізуються з утворенням блакитного оксофториду $\text{M}^1[\text{ReOF}_5]$. Галогенідні комплекси ренію(V) малочисельні. Найбільш детально охарактеризовано лише один комплекс складу $\text{K}[\text{ReF}_6]$. У ступені окиснення +4 реній утворює фторидні, хлоридні, бромідні і йодидні комплекси складу $\text{M}_2^1[\text{ReHal}_6]$, серед яких найбільш досліджено комплексні солі калію. Реній(III) утворює багатоядерні комплекси, серед яких найбільш досліджено хлоридні комплекси складу $\text{M}_3^1[\text{Re}_3\text{Hal}_{12}]$, $\text{M}_2^1[\text{Re}_3\text{Hal}_{11}]$ і $\text{M}^1[\text{Re}_3\text{Hal}_{10}]$.

Характерним для ренію є також утворення ціанідних комплексів, в яких ступінь окиснення ренію може змінюватися від 0 до +6, наприклад: $\text{K}_6[\text{Re}^0(\text{CN})_6]$, $\text{K}_5[\text{Re}^{+1}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Re}^{+2}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Re}^{+3}(\text{CN})_6]$, $\{\text{K}, \text{Na}\}_3[\text{Re}^{+5}(\text{CN})_8]$, $\{\text{K}, \text{Na}\}_2[\text{Re}^{+6}(\text{CN})_8]$.

6.3.4. Хімічні властивості технецію(VII) і ренію(VII)

Оксиди і гідроксиди. Технецій і реній у ступені окиснення +7 утворюють оксиди Tc_2O_7 і Re_2O_7 – стабільні кристалічні речовини жовтого кольору. Гептаоксиди можна отримати при безпосередній взаємодії металів з киснем. При взаємодії Tc_2O_7 і Re_2O_7 з водою утворюються розчини технецієвої HTcO_4 і ренієвої HReO_4 кислот.

З водних розчинів можна виділити темно-червоні кристали технецієвої кислоти. Щодо ренієвої кислоти, то її у вільному стані отримати не вдається – при видаленні води з розчину кислоти виділяється оксид Re_2O_7 . Переважна більшість солей HTcO_4 і HReO_4 (пертехнати і перренати) добре розчиняються у воді. У водних розчинах іон MnO_4^- має

червоно-фіолетове забарвлення, TcO_4^- – рожеве забарвлення, а ReO_4^- – безбарвний.

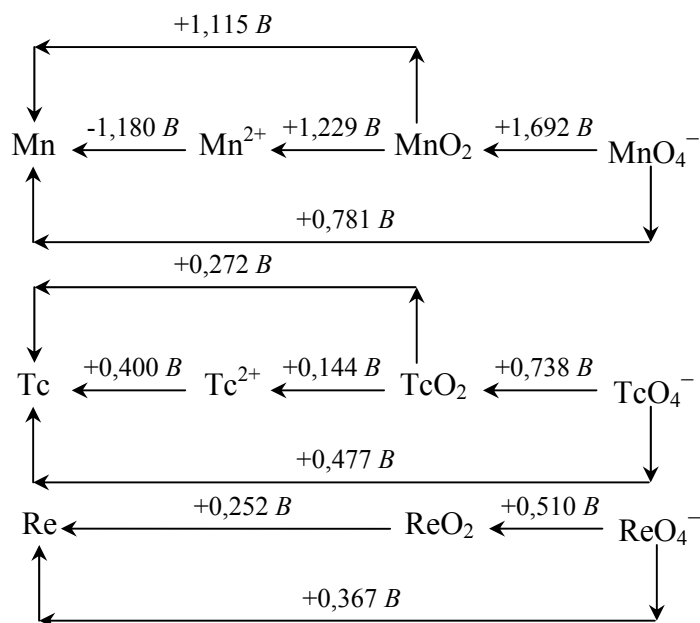
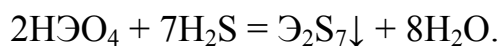


Рис. 6.5. Окисно-відновні властивості сполук Mn, Tc і Re.

На відміну від Mn для сполук Tc і Re окиснювальна функція у вищих ступенях окиснення і відновна функція сполук у нижчих ступенях окиснення є менш характерними, про що свідчать значення величин окисно-відновних потенціалів приведені на рис. 6.5.

Характерною особливістю водних розчинів технецієвої і ренієвої кислот є утворення

сульфідів Tc_2S_7 (темно-коричневого кольору) і Re_2S_7 (чорного кольору) при взаємодії з сірководнем:



6.3.5. Якісні реакції технецію(VII) і ренію(VII)

Утворення забарвлених роданідних комплексів.

У 3-6 M розчині HCl роданід калію поступово відновлює технецій(VII) до технецію(V) з утворенням інтенсивно забарвленої комплексної сполуки червоного кольору.

Подібна реакція використовується і для викриття ренію(VII), але у даному випадку утворюється комплекс жовтогарячого кольору.

6.4. Біохімічні властивості Mn, Tc і Re

Марганець. В організмі людини вміст марганцю складає приблизно 12 мг ($1,6 \cdot 10^{-5}\%$). Марганець входить до складу всіх органів і тканин але найбільша кількість марганцю знаходиться у трубчастих кістках і печінці. Марганець позитивно впливає на розвиток, процеси репродукції і є особливо важливим для функції мозку. Надлишок марганцю вражає, перш за все, серцево-судинну і центральну нервову системи.

Технецій, як і всі радіоактивні елементи є дуже небезпечним для живих організмів.

Реній. Дія ренію на живі організми вивчена дуже мало, але найбільш вірогідно, що реній є абіогенним елементом.

7. *d*-ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ

До восьмої групи входить дев'ять *d*-елементів: залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni, рутеній Ru, родій Rh, паладій Pd, осмій Os, іридій Ir і платина Pt. За схожістю фізичних і хімічних властивостей *d*-елементи VIII групи розділяють на "сімейство заліза" (Fe, Co, Ni) і "платинові метали" (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Вказана класифікація відображає загальні закономірності зміни властивостей *d*-елементів:

В наслідок лантаноїдного стискування *d*-елементи 2-го і 3-го рядів, як правило, виявляють більшу схожість властивостей відносно *d*-елементів 1-го ряду. Виключення складають лише елементи підгрупи цинку і скандію. Для *d*-елементів III - VIII груп зі збільшенням кількості електронів на $(n-1)d$ -підрівні збільшується і схожість властивостей (значень атомних і іонних радіусів, енергії іонізації і електронегативності). Найбільш чітко зазначені особливості проявляються для *d*-елементів VIII групи, що можна простежити, наприклад, на зміні величини електронегативності (*EN*) (дивись рисунок 1.3).

Таким чином, розділення *d*-елементів VIII групи на сімейство заліза і елементи платинової групи є природним і тому хімію вказаних груп елементів доцільно розглядати окремо.

7.1. Сімейство заліза

7.1.1. Загальна характеристика елементів сімейства заліза

В складних хімічних сполуках залізо кобальт і нікель проявляють наступні ступені окиснення: Fe +2, +3, +4, +5, +6; Co +2, +3, +4, +5; Ni +2, +3, +4. Найбільш характерними для елементів сімейства заліза є ступені окиснення +2 і +3. Загальною закономірністю для ряду Fe-Co-Ni є зниження стабільності вищих ступеней окиснення, що пов'язано зі збільшенням заряду ядра і зростанням ролі ефекту екранування 4*s*-електронів електронами 3*d*-підрівня. Вказані ефекти позначаються на

характері зміни значень енергії послідовної іонізації I_n і електронегативності (EH), що в свою чергу позначається на стабільності різних ступеней окиснення елементів сімейства заліза (табл. 7.1).

Таблиця 7.1.

Властивості атомів елементів сімейства заліза.

Елемент, електронна конфігурація	$R(\ominus)$, нм	$R(\ominus^{n+})$, нм	EH	Енергія іонізації, eВ		
				I_1	I_2	I_3
^{26}Fe [Ar]3d ⁶ 4s ²	0,126	0,080(\ominus^{2+}) 0,073(\ominus^{3+})	1,64	7,893	16,18	30,65
^{27}Co [Ar]4d ⁷ 5s ²	0,125	0,080(\ominus^{2+}) 0,072(\ominus^{3+})	1,70	7,865	17,06	33,50
^{28}Ni [Ar]5d ⁸ 6s ²	0,124	0,079(\ominus^{2+}) —	1,75	7,635	18,15	35,17

Кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів для ряду Fe-Co-Ni (при умові однакового ступеню окиснення елемента), суттєво не змінюються. Останнє пояснюється тим, що розміри іонів \ominus^{n+} при однаковому значенні n мають дуже близькі значення.

7.1.2. Найважливіші гірські породи і мінерали

Найбільш важливими залізними рудами є: *червоний залізняк* (основний мінерал – *гематит* Fe₂O₃); *магнітний залізняк* (основний мінерал – *магнетит* Fe₃O₄); *бурий залізняк* (основний мінерал – *гідрогетит* HFeO₂·H₂O); *сидеритові руди, болотна руда або шпатове залізо* (основний мінерал – *сидерит* FeCO₃); *пірит* FeS₂. Кобальт і нікель звичайно входять до складу сульфідних поліметалічних руд.

До основних мінералів кобальту і нікелю відносять *кобальтин* CoAs, *залізно-нікелевий колчедан* (Fe,Ni)₉S₈, *нікелін* NiS. Найбільші поклади залізних руд зосереджені на Курській магнітній аномалії. Ресурси Курської магнітної аномалії в тричі перевищують всі інші світові запаси залізних руд. В Україні основні поклади залізних руд зосереджено в Криворізькому басейні.

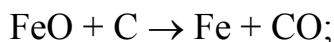
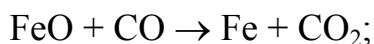
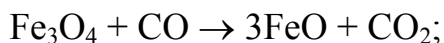
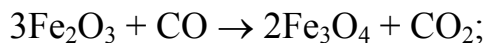
7.1.3. Одержання Fe, Co, Ni і сплавів на їхній основі

Залізо. У промисловості виплавка заліза проводиться у спеціальних вертикальних печах безупинної дії, які називаються доменними печами.

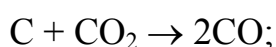
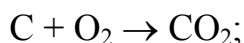
Сировиною для доменного виробництва є залізна руда, кокс і флюс (CaCO_3).

Основними хімічними процесами доменного виробництва є:

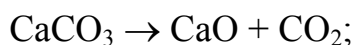
а) відновлення оксидів заліза



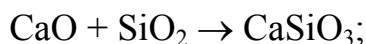
б) окиснення коксу киснем



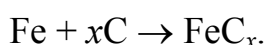
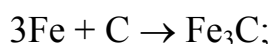
в) кальцинація



г) утворення шлаку



д) утворення цементиту і твердих розчинів у системі залізо-вуглець



Кінцевим продуктом доменного виробництва є чавун (сплав заліза з вуглецем, що містить більше 2 % вуглецю). Крім вуглецю чавун містить також Si, Mn, P, S і деякі інші елементи.

Значна частина чавуну використовується для виробництва сталі. При виробництві сталі (*переділі чавуну*) звичайно до чавуну додають оксиди заліза і витримують його у струмі повітря при високих температурах. У результаті відбувається вигорання вуглецю і більшості інших домішок. Якщо вміст вуглецю становить від 0,3 до 2 %, то залізобуглецеві сплави називають сталями, а якщо вміст вуглецю є меншим за 0,3 %, то називають м'якими сталями або ковким залізом.

Кобальт і нікель. Виробництво кобальту і нікелю – складний, багатостадійний процес. На кінцевому етапі одержують суміш CoO і Co_3O_4 або NiO . Оксиди відновлюють вуглецем в електропечах. Очищення Co і Ni проводять електролізом водних розчинів CoSO_4 або NiSO_4 .

7.1.4. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин залізо, кобальт і нікель – сріблясто-білі метали. Характерним для металів сімейства заліза є те, що вони

проявляють ферромагнітні властивості. Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 7.2.

Таблиця 7.2.

Фізико-хімічні властивості заліза кобальту і нікелю.

Проста речовина	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$S^0_{\text{f}}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$E^0(\text{Э}^{2+}/\text{Э}), \text{В}$
Fe	1539	2250	7,87	27,15	-0,44
Co	1492	~3100	8,84	30,04	-0,29
Ni	1455	~2900	8,91	28,9	-0,25

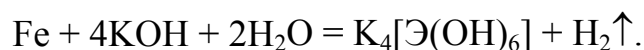
Залізо, кобальт і нікель відносяться до металів середньої хімічної активності, що впливає з величин стандартних окисно-відновних потенціалів (таблиця 7.2).

При кімнатній температурі при відсутності кисню повітря залізо практично не взаємодіє з водою в наслідок утворення захисної плівки гідроксиду заліза(II). У присутності кисню утворюється пориста плівка гідроксиду заліза(III) і залізо кородує відповідно до рівняння реакції:

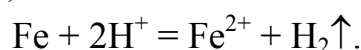


Слід зазначити, що хімічно чисте залізо, на відміну від залізовуглецевих сплавів, атмосферній корозії піддається у значно меншому ступені.

У розведених розчинах лугів залізо не розчиняється. При нагріванні у концентрованих розчинах лугів (більше за 40%) розчинення протікає з утворенням гідроксокомплексів:



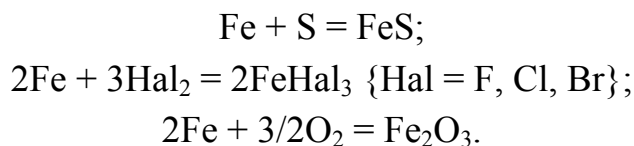
У розведених кислотах залізо достатньо легко розчиняється з утворенням солей заліза(II):



В концентрованій сірчаній і концентрованій азотній кислотах залізо пасивується. Хімічно чисте залізо реагує із сірчаною кислотою будь-якої концентрації (виключення складає лише безводна сірчана кислота). При взаємодії із сірчаною кислотою, концентрація якої менше 60%, відбувається виділення водню. Якщо концентрація H_2SO_4 перевищує 60%, то швидкість реакції значно знижується, при цьому продуктами відновлення сірчаної кислоти у залежності від умов можуть бути: H_2 , S,

H_2S або SO_2 . Домішки вуглецю і деяких легуючих металів значно підвищують стійкість заліза до дії сірчаної кислоти.

У відсутності водяної пари при кімнатній температурі залізо стійке до дії багатьох активних неметалів: F_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 та інших. При нагріванні залізо активно взаємодіє з неметалами, наприклад:

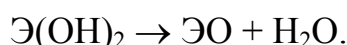


У залежності від умов (температура, парціальний тиск кисню) можуть утворюватися також Fe_3O_4 або FeO .

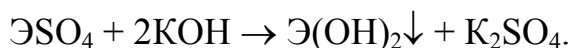
Кобальт і нікель за хімічними властивостями подібні до заліза, але менш активні. До особливостей кобальту і нікелю варто віднести стійкість до атмосферної корозії і дії лугів. При взаємодії з галогенами утворюються похідні Co(II) і Ni(II) . Нікель у вигляді компактного металу дуже стійкий до дії F_2 і O_2 , що обумовлено утворенням на поверхні металу захисних фторидних або оксидних плівок.

7.1.5. Сполуки Fe(II) , Co(II) , Ni(II)

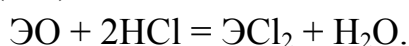
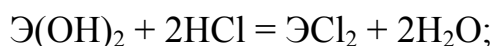
Оксиди і гідроксиди. Всі елементи сімейства заліза утворюють оксиди ЭO (FeO – чорний; CoO – сіро-зелений; NiO – зелений) і гідроксиди Э(OH)_2 (Fe(OH)_2 – білий, Co(OH)_2 – існує у вигляді синьої і рожевої модифікації, Ni(OH)_2 – зелений). Оксиди можна одержати окисненням металів, але звичайно оксиди одержують зневоднюванням відповідних гідроксидів при нагріванні:



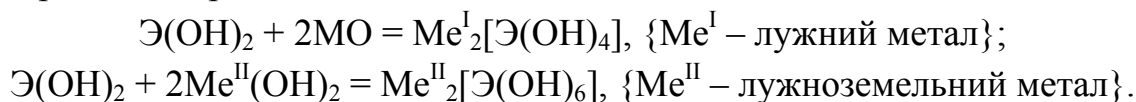
Оскільки оксиди ЭO практично нерозчинні у воді, то гідроксиди одержують непрямим шляхом за обмінними реакціями, наприклад:



Оксиди ЭO і гідроксиди Э(OH)_2 мають амфотерні властивості з перевагою основних властивостей:

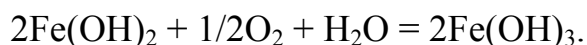


При нагріванні гідроксиди розчиняються в концентрованих лугах з утворенням гідросокомплексів:



Водою гідросокомплекси $Me^I_2[Э(ОН)_4]$ і $Me^{II}_2[Э(ОН)_6]$ гідролізуються повністю. При сплавленні $Э(ОН)_2$ з лугами або при прожарюванні $ЭО$ з основними оксидами (твердофазний синтез) можуть бути отримані сполуки складу $Me^I_2ЭО_2$ або $Me^{II}ЭО_2$.

Стійкість гідроксидів до окиснення киснем повітря зростає по ряду $Fe(ОН)_2$, $Co(ОН)_2$, $Ni(ОН)_2$. Так, $Fe(ОН)_2$ окиснюється киснем повітря вже в момент одержання:



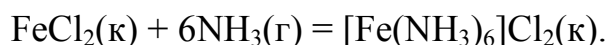
Окиснення $Co(ОН)_2$ протікає більш повільно, а гідроксид $Ni(ОН)_2$ на повітрі стійкий.

Соли. Іони $Э^{2+}$ утворюють солі з переважною більшістю аніонів. У водних розчинах іони $Э^{2+}$ існують у вигляді аквокомплексів $[Э(Н_2O)_6]^{2+}$ ($[Fe(Н_2O)_6]^{2+}$ – блідо-зелене забарвлення, $[Co(Н_2O)_6]^{2+}$ – яскраво-рожеве забарвлення, $[Ni(Н_2O)_6]^{2+}$ – яскраво-зелене забарвлення).

На практиці як вихідні речовини для синтезу у водних розчинах використовують добре розчинні сульфати, що з водних розчинів кристалізуються у вигляді кристалогідратів складу $ЭSO_4 \cdot 7H_2O$. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (*залізний купорос*) і водні розчини сульфату заліза(II) окиснюються киснем повітря з утворенням $FeOHSO_4$, тому крім $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ на практиці використовують також подвійну сіль $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*сіль Мора*), що у кристалічному стані на повітрі цілком стійка.

Комплексні сполуки. Для елементів сімейства заліза в ступені окиснення +2 найбільш характерними є ціанідні комплекси складу: $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Co(CN)_6]^{4-}$; $[Ni(CN)_4]^{2-}$. На практиці найбільш широко використовують гексаціаноферат(II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ (*жовта кров'яна сіль*).

Стійкість аміачних комплексів по ряду $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ – $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ – $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ істотно зростає. На відміну від аміачних комплексів кобальту і нікелю $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ водою розкладається практично цілком. Так, наприклад, при осадженні $Э(ОН)_2$ гідроксидом амонію гідроксиди кобальту(II) і нікелю(II) розчиняються у надлишку розчину аміаку з утворенням $[Co(NH_3)_6](ОН)_2$ і $[Ni(NH_3)_6](ОН)_2$. Гідроксид заліза(II) у надлишку розчину аміаку не розчиняється. Аміакати, що містять $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, одержують дією NH_3 на безводні солі, наприклад:



7.1.6. Сполуки Fe(III), Co(III), Ni(III)

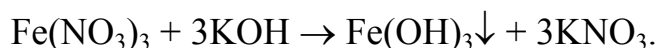
Оксиди і гідроксиди. Ступінь окиснення +3 є найбільш характерним для заліза. Залізо утворює оксид Fe_2O_3 – речовина червоно-бурого кольору і гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – речовина бурого кольору. Більш точно склад гідроксиду заліза(III) виражається формулою $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Оксид і гідроксид практично нерозчинні у воді. Оксид можна одержати або при безпосередньому окисненні заліза киснем:



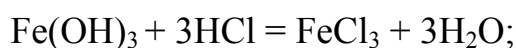
або термічною дегідратацією гідроксиду заліза(III), що протікає за двома стадіями:



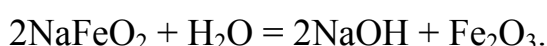
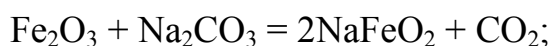
Гідроксид заліза(III) звичайно одержують за обмінними реакціями з розчинів електrolітів:



Оксид і гідроксид заліза(III) мають амфотерні властивості:



При прожарюванні Fe_2O_3 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) з лугами або основними оксидами утворюються безводні ферати(III) складу $\text{Me}^{\text{I}}\text{FeO}_2$ або $\text{Me}^{\text{II}}(\text{FeO}_2)_2$. Ферати(III) утворюються також при прожарюванні Fe_2O_3 з карбонатами лужних металів. Ферати(III) лужних металів гідролізуються повністю. Остання властивість фератів(III) лежить в основі феритного способу одержання гідроксиду натрію:



При сильному нагріванні ($t > 1300$ °C) Fe_2O_3 розкладається у відповідності з рівнянням реакції:



Fe_3O_4 – залізна окалина або магнетит (речовина чорного кольору) являє собою ферат(III) заліза(II) $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$. Залізна окалина утворюється також при нагріванні залізних і сталевих виробів на повітрі. Fe_3O_4 являє собою досить інертну речовину і при звичайних умовах не взаємодіє ні з розчинами кислот, ні з розчинами лугів.

Умови, при яких термодинамічно стабільними є оксиди Fe_2O_3 , Fe_3O_4 і FeO представлено на $P(\text{O}_2) - T$ фазовій діаграмі системи $\text{Fe} - \text{O}$ (рис.7.1).

Для магнетиту на $P(\text{O}_2) - T$ фазовій діаграмі вказано ізоконцентрати $\lg P(\text{O}_2)$, {Па}

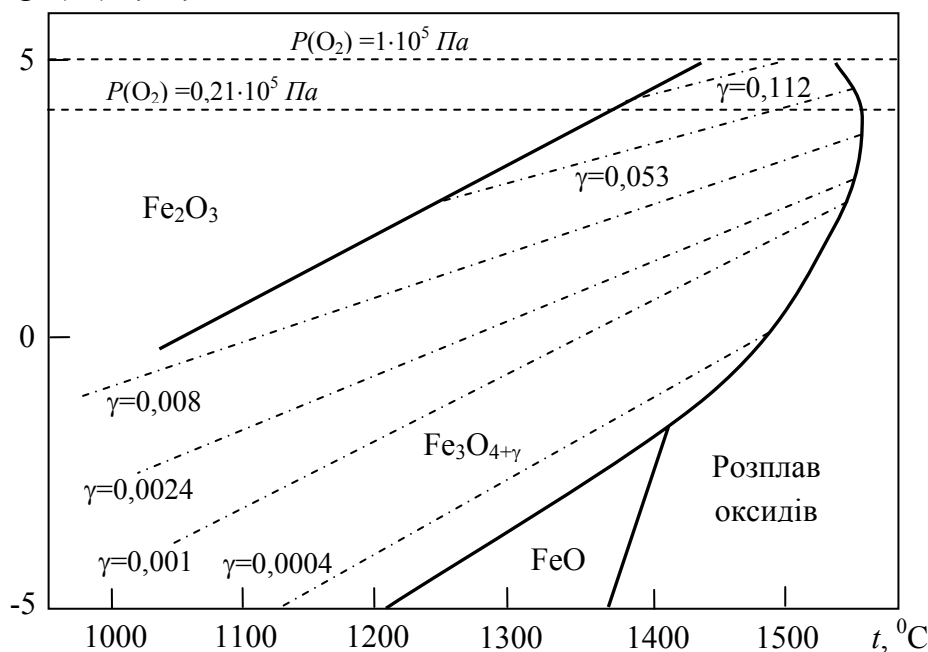
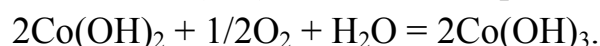


Рис.7.1. $P(\text{O}_2) - T$ фазова діаграма системи Fe - O.

Штрих-пунктирними лініями показано ізоконцентрати кисню для $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\gamma}$.

кисню – лінії, що визначають постійний вміст кисню у нестехіометричному $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\gamma}$ у залежності від температури і парціального тиску кисню.

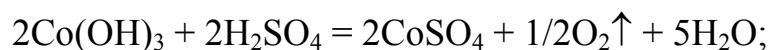
Гідроксид кобальту(III) – речовина коричнево-бурого кольору, практично нерозчинна у воді. Гідроксид $\text{Co}(\text{OH})_3$ (точніше $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) утворюється при окисненні $\text{Co}(\text{OH})_2$ киснем повітря:



Реакція протікає значно повільніше, ніж у випадку гідроксиду заліза(II). Тому, звичайно, для одержання $\text{Co}(\text{OH})_3$ використовують пероксид водню:



$\text{Co}(\text{OH})_3$ виявляє амфотерні властивості і є сильним окисником. При взаємодії $\text{Co}(\text{OH})_3$ з кислотами, у наслідок протікання ОВР, утворюються похідні $\text{Co}(\text{II})$:

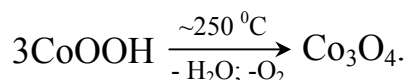
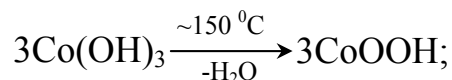


При взаємодії $\text{Co}(\text{OH})_3$ з надлишком концентрованого лугу утворюються гідроксокомплекси:



Методом твердофазного синтезу можуть бути отримані деякі кобальтати(III) складу: Me^ICoO_2 , де $\text{Me}^I = \text{Li}^+, \text{Na}^+$.

Зневоднювання $\text{Co}(\text{OH})_3$ протікає за схемою:



При подальшому нагріванні до $\sim 900^\circ\text{C}$ Co_3O_4 розкладається з

$\lg P(\text{O}_2)$, {Па}

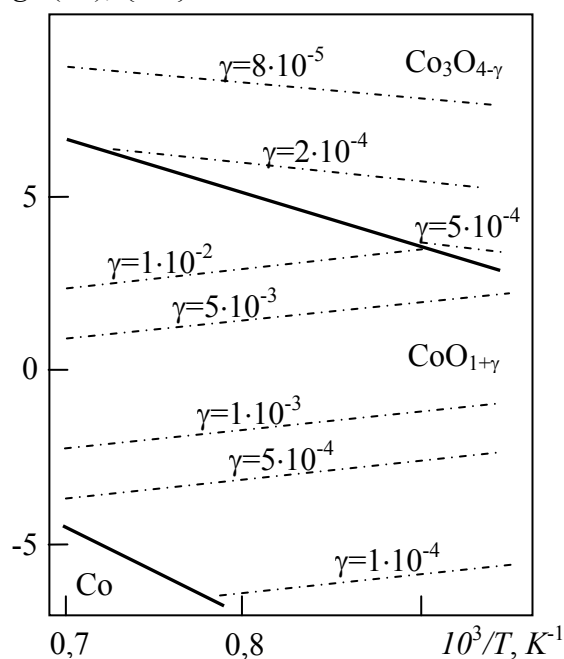


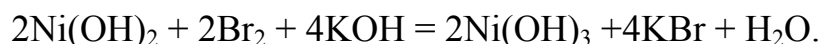
Рис.7.2. $P(\text{O}_2) - T$ фазова діаграма системи $\text{Co} - \text{O}$.

Штрих-пунктирними лініями показано ізоконцентрати кисню для $\text{Co}_3\text{O}_{4-\gamma}$ і $\text{CoO}_{1+\gamma}$.

утворенням CoO . Co_3O_4 – є змішаним оксидом, який можна розглядати як кобальтат(III) кобальту(II) $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$. Co_3O_4 – сильний окисник, з кислотами реагує аналогічно $\text{Co}(\text{OH})_3$. Існування оксиду Co_2O_3 не доведено. $P(\text{O}_2) - T$ фазову діаграму, на якій вказано області існування і кисневу нестехіометрію $\text{Co}_3\text{O}_{4-\gamma}$ і $\text{CoO}_{1+\gamma}$ приведено на рис. 7.2.

Сполуки нікелю(III) вкрай нестійкі, нечисленні і мало вивчені. Оксиди Ni_2O_3 і Ni_3O_4 невідомі, однак відомо багато гідратованих оксидів, що містять нікель у ступені окиснення +3. Гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_3$ – речовина

чорного кольору, яку одержують при окисненні $\text{Ni}(\text{OH})_2$ бромом у лужному середовищі при температурі нижче 25°C :



Склад гідроксиду нікелю(III) остаточно не встановлений, вважають, що він відповідає формулі NiOOH . Нагрівання NiOOH до температури приблизно 140°C приводить до його розкладання з утворенням NiO .

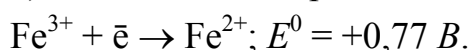
При старінні $\text{Ni}(\text{OH})_3$ або при одержанні з гарячих розчинів утворюється змішаний гідроксид нікелю складу $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}_2^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_4$) або $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кислотно-основні і окисно-відновні властивості гідроксиду нікелю(III) подібні таким для гідроксиду кобальту(III).

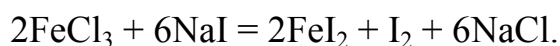
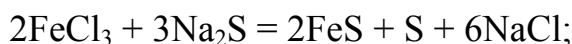
Солі. У водних розчинах іон Fe^{3+} існує у вигляді аквокомплексів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, що практично безбарвні. Однак, солі Fe^{3+} у значній мірі піддаються гідролізу і їхні водні розчини у залежності від ступеня гідролізу змінюють забарвлення від жовтого до коричневого. Деякі солі, наприклад $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, піддаються повному гідролізу.

Для Fe^{3+} характерним є утворення подвійних солей – *галунів* $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, де M^{I} – іон лужного металу або NH_4^+ .

Сполуки заліза (III) є окисниками середньої сили:



Деякі солі, наприклад Fe_2S_3 і FeI_3 , одержати неможливо в наслідок ОВР, що протікає між катіоном і аніоном:



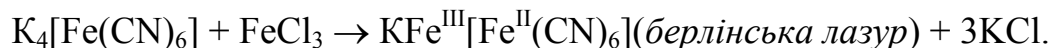
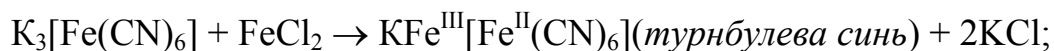
Окисно-відновний потенціал напівреакції $\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ має дуже велике значення і дорівнює 1,95 В. Катіон Co^{3+} досить легко і швидко окиснює воду, тому одержання простих солей кобальту(III) має значні труднощі.

Відомо всього декілька простих солей кобальту(III), наприклад, CoF_3 і $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Фторид кобальту(III) одержують при безпосередній взаємодії простих речовин, а $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ при електролізі розчину сульфату кобальту в концентрованій сірчаній кислоті. Зазначені солі стійкі у сухому стані і легко розкладаються водою.

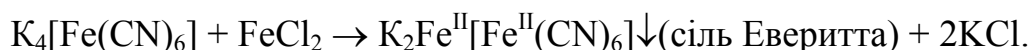
Комплексні сполуки. Комплексоутворення значно збільшує стійкість похідних $\text{Co}(\text{III})$ у водних розчинах. Наприклад, окисно-відновний потенціал напівреакції $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ дорівнює 0,1 В. Тому найбільше широко представлені і вивчені комплексні сполуки кобальту(III). Для іону Co^{3+} найбільше характерне координаційне число 6. У якості лігандів у комплексах кобальту(III) можуть бути NH_3 , H_2O , NO , Cl^- , NO_2^- , OH^- , NO_3^- і багато інших частинок.

Серед комплексних сполук $\text{Fe}(\text{III})$ найбільш важливим є гексаціаноферат(III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (*червона кров'яна сіль*). Аміачні комплекси $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, так само як і аміачні комплекси заліза(II), цілком розкладаються водою.

Ціанідні комплекси Fe²⁺ і Fe³⁺. Найбільш важливими ціанідними комплексами заліза є K₄[Fe(CN)₆] і K₃[Fe(CN)₆], що використовуються для виявлення в розчині іонів Fe³⁺ і Fe²⁺:



Берлінська лазур і турнбулева синь ідентичні за складом і будовою. У залежності від умов можливе утворення розчинної форми – KFe[Fe(CN)₆] або нерозчинної форми – Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃. При взаємодії солей заліза(II) з жовтою кров'яною сіллю утворюється білий осад (*сіль Еверитта*), що у наслідок окиснення киснем повітря здобуває сине забарвлення.



Солі заліза(III) при взаємодії з червоною кров'яною сіллю утворюють колоїдний розчин зеленувато-коричневого кольору, що при кип'ятінні в темряві дає осад *берлінської зелені* Fe^{III}[Fe^{III}(CN)₆] (склад остаточно не встановлено).

7.1.7. Якісні реакції іонів Fe(II), Co(II), Ni(II), Fe(III)

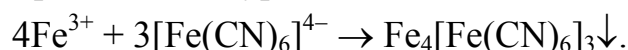
Виявлення іонів заліза(III)

Утворення роданіду заліза(III).

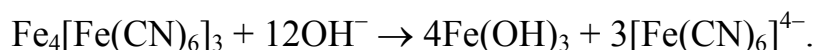
Іони Fe³⁺ утворюють з розчинами роданіду калію або амонію забарвлений у криваво-червоний колір роданід заліза(III) Fe(SCN)₃. У присутності надлишку роданід-іонів утворюються, крім того, гексароданоферат(III)-іони [Fe(SCN)₆]³⁻. У цьому випадку червоне забарвлення утворюється навіть при мізерно малих концентраціях іонів Fe³⁺. Реакції заважають аніони-ліганди, що утворюють з іоном Fe³⁺ стійкі комплекси. До їхнього числа відносяться фторид-, оксалат-, фосфат-іони і деякі інші.

Утворення осаду берлінської лазури.

Іони Fe³⁺ утворюють з розчином жовтої кров'яної солі K₄[Fe(CN)₆] темно-синій осад берлінської лазури:



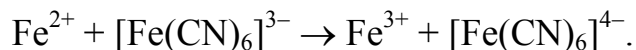
Утворенню осаду сприяє слабкокисло середовище (*pH*≈2). У сильнокислому середовищі осад розчиняється, а в лужному – розкладається з утворенням гідроксиду заліза:



Виявлення іонів заліза(II)

Утворення осаду турнбулевої сині.

Іони Fe^{2+} утворюють з розчином $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ синій осад турнбулевої сині, як результат попереднього процесу:

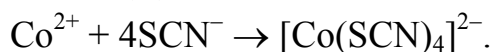


Подібно до берлінської лазурі осад турнбулевої сині розкладається лугами.

Виявлення іонів кобальту(II)

Утворення забарвлених тетрароданокобальтат(II)-іонів.

Іони Co^{2+} утворюють з роданід-іонами комплекси, забарвлені в синій колір – тетрароданокобальтат(II)-іони:



Присутність іонів Fe^{3+} , що утворюють з роданід-іонами іони $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, забарвлені у криваво-червоний колір, маскує синє забарвлення іонів $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Тому реакцію ведуть у присутності фторид-іонів, які зв'язують іони Fe^{3+} у безбарвний комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ або додають 1 – 2 краплі розчину SnCl_2 для відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} .

До 2 – 3 крапель слабокислого розчину, що досліджується, додають один мікрошпатель твердого KSCN або NH_4SCN , декілька крапель амілового спирту і збовтують. Забарвлення шару органічного розчинника у синій колір свідчить про присутність у розчині іонів кобальту. Якщо розчин для дослідження містить іони Fe^{3+} , до нього додають 1 – 2 мікрошпатели фториду натрію або амонію і далі діють так, як вказано вище.

Виявлення іонів нікелю(II)

Утворення диметилгліоксимату нікелю(II) (реакція Чугаєва).

Солі нікелю(II) утворюють з диметилгліоксимом рожево-червоний осад диметилгліоксимату нікелю(II) (рис. 7.3):

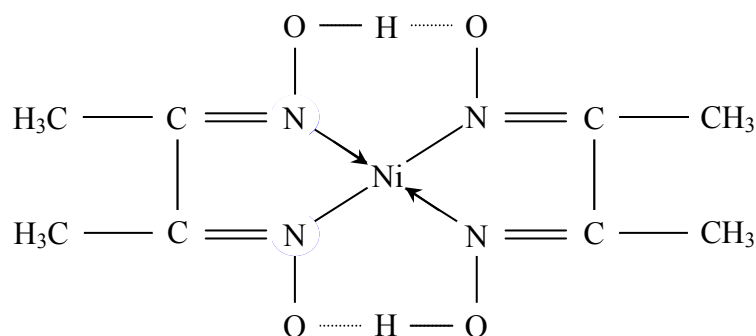


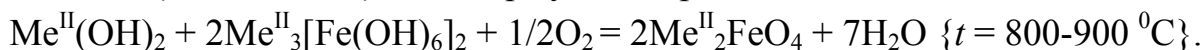
Рис.7.3. Будова диметилгліоксимату нікелю(II).

Утворенню осаду сприяє слабоаміачне середовище ($pH \approx 8-9$). До краплі розчину, що досліджується, додають 3-4 краплі спиртового розчину диметилгліоксиму. У присутності іонів Ni^{2+} утворюється рожево-червоний осад диметилгліоксимату нікелю(II). Виявленню Ni^{2+} диметилгліоксимом заважають іони Fe^{2+} . У цьому випадку однією краплею розчину H_2O_2 катіони Fe^{2+} окиснюються до Fe^{3+} , а останні зв'язують у вигляді фторидного комплексу $[FeF_6]^{3-}$ додаванням 1-2 кристалів NaF.

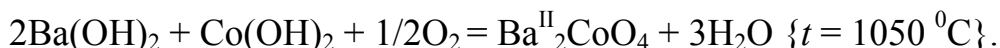
7.1.8. Сполуки Fe, Co, Ni у вищих ступенях окиснення

Залізо виявляє ступені окиснення +4, +5 і +6, кобальт – +4, +5, нікель – +4. Сполуки елементів сімейства заліза у вищих ступенях окиснення є дуже сильними окисниками. Оксиди і гідроксиди для зазначених ступенів окиснення заліза не відомі, але відомі деякі прості солі і комплексні сполуки.

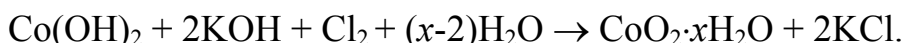
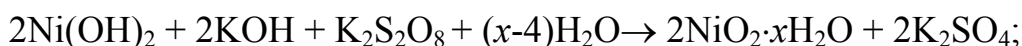
Ступінь окиснення +4. Для Fe(IV) найбільш вивчено солі типу $Me^{II}FeO_4$ ($Me^{II} = Sr, Ba$), що одержують за реакцією:



Аналогічні сполуки кобальту(IV) і нікелю(IV) можна одержати за реакцією:



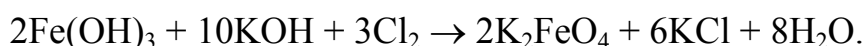
Кобальт і нікель утворюють також гідратовані оксиди складу $\{Co, Ni\}O_2 \cdot xH_2O$:



Всі вказані сполуки заліза(IV), кобальту(IV) і нікелю(IV) більш-менш швидко розкладаються водою з виділенням кисню.

Ступінь окиснення +5. Похідні \mathcal{E}^{+5} відомі тільки для заліза і кобальту. Найбільш вивчено сполуки типу $Me^I_3\mathcal{E}O_4$, де Me^I – лужний метал.

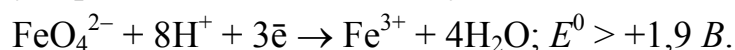
Ступінь окиснення +6. Сполуки \mathcal{E}^{+6} отримані тільки для заліза:



Іон FeO_4^{2-} досить стійкий при $pH > 10$. При $pH < 10$ протікає реакція:



У кислому середовищі іон FeO_4^{2-} є дуже сильним окисником:



7.2. Елементи платинової групи

7.2.1. Загальна характеристика елементів платинової групи

Елементи платинової групи характеризуються значною різноманітністю властивостей і можуть проявляти ступені окиснення від +1 до +8. Найважливіші властивості елементів платинової групи приведено у таблиці 7.3.

Таблиця 7.3.

Властивості атомів елементів платинової групи.

Елемент, електронна конфігурація	Характерні ступені окиснення	$R(\text{Э}), \text{нм}$	$R(\text{Э}^{2+}), \text{нм}$	EH	Енергія іонізації, eV
^{44}Ru [Ar]4d ⁷ 5s ¹	+2,+3,+4,+ <u>6</u> ,+8	0,134	0,085	2,2	7,37(I_1)
^{76}Os [Kr]5d ⁶ 6s ²	+2,+3,+4,+6,+ <u>8</u>	0,135	0,089	2,2	8,5(I_1)
^{45}Rh [Ar]4d ⁸ 5s ¹	+1,+2,+ <u>3</u> ,+4,+6	0,134	—	2,2	7,46(I_1)
^{77}Ir [Kr]5d ⁷ 6s ²	+1,+2,+ <u>3</u> ,+ <u>4</u> ,+6	0,135	0,089	2,2	9,1(I_1)
^{46}Pd [Ar]4d ¹⁰ 5s ⁰	+ <u>2</u> ,+3,+4	0,137	0,088	2,2	8,34(I_1)
^{78}Pt [Kr]5d ⁹ 6s ¹	+2,+3,+ <u>4</u> ,+6	0,138	0,090	2,2	8,9(I_1)

Серед *d*-елементів елементи платинової групи відрізняються порівняно високими значеннями енергії іонізації (I_1) і електронегативності. У підгрупах зі збільшенням порядкового номеру зростає енергія іонізації (I_1), значення атомних $R(\text{Э})$ та іонних $R(\text{Э}^{2+})$ радіусів, а також стабільність вищого ступеня окиснення. Найвищий ступінь окиснення +8, що відповідає номеру групи, проявляють лише рутеній і осмій.

7.2.2. Знаходження у природі і отримання

Платинові метали відносяться до рідкісних елементів. Вміст платини у земній корі складає приблизно 10^{-4} %, а інших елементів платинової групи – приблизно 10^{-7} %. Метали платинової групи часто зустрічаються у самородному стані, але найбільш важливим джерелом даних металів є

сульфідні мідно-нікелеві руди. Платинові метали, а також супутні їм срібло і золото отримують у вигляді анодних шлаків при електролітичному рафінуванні міді. Розділення платинових металів є багатостадійним процесом і засноване на відмінності у хімічних властивостях. У залежності від вихідної сировини розроблено досить багато методів хімічного розділення платинових металів. В останній час при розділенні платинових металів широко використовуються іонообмінні смоли.

7.2.3. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин метали платинової групи мають сріблясто-білий колір (осмій має блакитний, а паладій – сірий відтінок). Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 7.4.

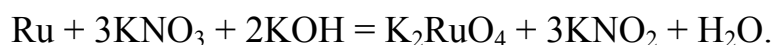
Таблиця 7.4.

Фізико-хімічні властивості метали платинової групи.

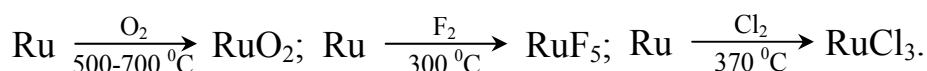
Проста речовина	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$S_{\text{f}}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$E^0_{298} (\text{Э}^{2+}/\text{Э}), \text{В}$
Ru	2250	4200	12,4	28,5	+0,45
Os	3027	5000	22,5	32,6	+0,7
Rh	1963	3700	12,44	31,5	+0,6
Ir	2450	4500	22,4	35,5	+1,1
Pd	1554	2940	12,02	37,7	+0,83
Pt	1769	3800	21,45	41,5	+1,19

При звичайних умовах платинові метали відзначаються надзвичайно високою хімічною стійкістю до дії різноманітних хімічних реагентів.

Рутеній і осмій. При звичайних умовах на рутеній не діють розчини лугів, ні одна кислота і навіть "царська горілка". Для отримання хімічних сполук Ru звичайно використовують метод лужного окисного плавлення – нагрівання із сумішшю KOH і KNO₃ або K₂CO₃ і KClO₃. У результаті лужного окисного плавлення отримують рутенати(VI), наприклад:

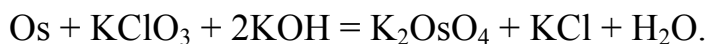


При високих температурах рутеній реагує з киснем, галогенами, а також з іншими неметалами:

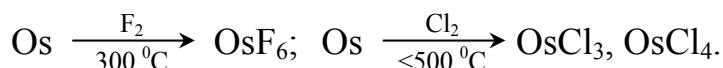


Особливістю осмію є надзвичайна легкість взаємодії з киснем з утворенням OsO_4 вже при звичайних умовах. Осмій досить легко розчиняється в азотній і гарячій сірчаній концентрованій кислотах.

При окисному лужному плавленні осмій окиснюється до осматів(VI):

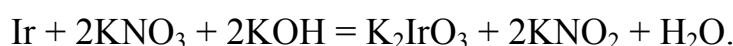
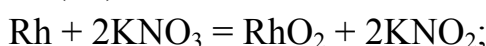


При нагріванні осмій реагує зі фтором, хлором, а також іншими неметалами:

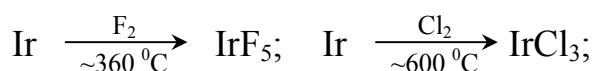
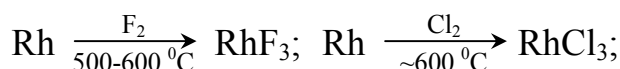


Родій і іридій. У вигляді компактних металів родій і іридій при звичайних умовах не розчиняються ні в розчинах кислот, ні в сумішах кислот, ні в розчинах лугів.

У результаті окисного лужного плавлення родій окиснюється до RhO_2 , а іридій до іридатів(VI):



При нагріванні родій і іридій реагують з киснем з утворенням Rh_2O_3 або IrO_2 , а також з іншими неметалами:



При $400\text{ }^\circ\text{C}$ родій фторується з утворенням пентафториду RhF_5 .

Паладій і платина. Паладій розчиняється в азотній, сірчаній концентрованій (при нагріванні) кислотах і "царській горілці" з утворенням солей паладію(II), наприклад:



При окисному лужному плавленні паладій практично не окиснюється.

При нагріванні Pd реагує з киснем, фтором, хлором з утворенням PdO , PdF_2 , PdCl_2 , а також з іншими неметалами.

При кімнатній температурі на платину не діють розчини кислот і лугів, за виключенням "царської горілки":

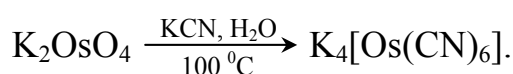


З киснем платина практично не реагує. Фтор і хлор окиснюють платину до PtF_2 або PtF_4 і PtCl_2 .

При сильному нагріванні платина реагує з багатьма неметалами.

7.2.4. Сполуки рутенію і осмію

Ступінь окиснення +2. Ступінь окиснення +2 є малохарактерним для рутенію і осмію. Для даного ступеня окиснення оксиди, гідроксиди і прості солі, за виключенням галогенідів осмію(II) невідомі. Комплексоутворення стабілізує ступінь окиснення +2 і тому відома досить значна кількість комплексних сполук рутенію(II) і осмію(II). Серед комплексів з неорганічними лігандами найбільш детально вивчено досить стабільні ціанідні комплекси $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$, які можна отримати, наприклад, при випаровуванні водних розчинів сполук рутенію і осмію, які вміщують ціанід калію:



Ступінь окиснення +3. Сполуки рутенію(III) є дещо більш стабільними ніж сполуки осмію(III).

Оксиди і гідроксиди. Для ступеня окиснення +3 оксиди і гідроксиди невідомі, за виключенням гідратованого оксиду $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ чорного кольору. $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримують з водних розчинів RuCl_3 . Гідроксид рутенію(III) на повітрі легко окиснюється до гідроксиду рутенію(IV) $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Солі. Простих солей рутенію(III) і осмію(III) відомо небагато. Добре вивчено лише деякі галогеніди: RuF_3 , RuCl_3 , RuBr_3 , RuI_3 , OsCl_3 , OsBr_3 і OsI_3 .

Комплексні сполуки. Для рутенію і осмію характерним є утворення аміачних і галогенідних комплексів. Як приклад, можна привести наступні комплексні сполуки: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$, $\text{K}_3[\text{RuF}_6]$, $\text{M}^I_3[\text{RuCl}_6]$ та інші.

Ступінь окиснення +4. Для рутенію і осмію ступінь окиснення +4 є досить характерним.

Оксиди і гідроксиди. У ступені окиснення +4 Ru і Os утворюють нерозчинні у воді оксиди RuO_2 (речовина синьо-чорного кольору), OsO_2 (речовина коричнево-чорного кольору) і гідроксиди складу $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

RuO_2 отримують при безпосередній взаємодії рутенію з молекулярним киснем. OsO_2 можна отримати при взаємодії осмію з OsO_4 або при дегідратації $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гідроксиди $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна отримати при відновленні водних розчинів RuO_4 і OsO_4 . Оксиди і

гідроксиди рутенію(IV) і осмію(IV) розчиняються у галогеноводневих кислотах з утворенням аніонних комплексів, наприклад:



Солі. Серед простих солей рутенію(IV) і осмію(IV) відомі лише деякі галогеніди: RuF_4 , OsCl_4 і OsBr_4 , які можна отримати при безпосередній взаємодії простих речовин.

Комплексні сполуки. Для ступеня окиснення +4 комплексних сполук Ru і Os відомо відносно небагато. Найбільш важливими є галогенідні комплекси, серед яких слід зазначити фторидні комплекси рутенію $[\text{RuF}_6]^{2-}$, а також хлоридні і бромідні комплекси осмію $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, $[\text{OsBr}_6]^{2-}$.

Ступінь окиснення +5. Ступінь окиснення +5 є найменш характерним для Ru і Os, оскільки за виключенням пентафторидів не відомо ні однієї бінарної сполуки. Відомо лише декілька комплексних сполук складу $\text{M}^{\text{I}}[\text{RuCl}_6]$, $\text{M}^{\text{II}}_2[\text{RuCl}_6]_2$ і $\text{M}^{\text{I}}[\text{OsCl}_6]$.

Ступінь окиснення +6. Серед простих бінарних сполук рутенію(VI) і осмію(VI) відомі лише гексафториди. Оксиди і гідроксиди для ступеня окиснення +6 також невідомі.

Для ступеня окиснення +6 найбільш детально вивчено аніонні форми – рутенати(VI) і осмати(VI).

Рутенати(VI) звичайно отримують при окисненні сполук рутенію у нижчих ступенях окиснення перманганатом калію у лужному середовищі.

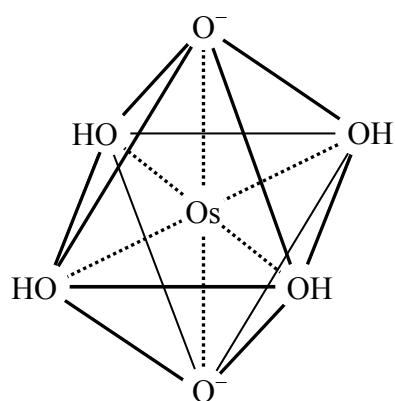


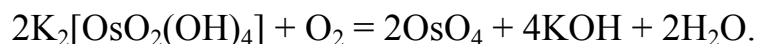
Рис. 7.4. Будова іону $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$.

Рутенат(VI)-іон RuO_4^{2-} забарвлює водні розчини у жовтогарячій колір і є відносно стабільним у лужному середовищі. Для рутенатів(VI) більш характерною є окисна функція. Так, концентровану соляну кислоту рутенати(VI) окиснюють до Cl_2 .

Осмат(VI) утворюються при відновленні перосматів (осматів(VIII)) етиловим спиртом, або іншими відновниками. Осмати(VI) утворюються також при лужному окисному плавленні. Осмат(VI)-іон

$[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ у водних розчинах має рожеве забарвлення. Будову осмат(VI)-іону $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ показано на рис. 7.4. На відміну від

рутенатів(VI), для осматів(VI) переважає відновна функція. Наприклад, осмати(VI) досить легко окиснюються молекулярним киснем:



У кислому середовищі рутенати(VI) і осмати(VI) нестабільні і розкладаються, наприклад:



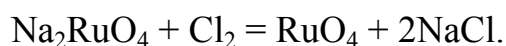
Ступінь окиснення +7. Ступінь окиснення +7 для рутенію є малохарактерним. Для осмію(VII) відомий лише оксофторид OsOF_5 .

Для ступеня окиснення +7 відомі лише рутенати(VII) або перрутенати. Перрутенат калію можна отримати при взаємодії RuO_4 з 1M розчином KOH при температурі нижче 0°C . У сухому вигляді кристали KRuO_4 стабільні. У водних розчинах перрутенат-іони відновлюються гідроксид-іонами до рутенат(VI)-іонів.

Ступінь окиснення +8. Ступінь окиснення +8 в більшій мірі характерний для осмію ніж для рутенію.

Гідроксиди для ступеня окиснення +8 у вільному стані не отримано, але отримано оксиди EO_4 . RuO_4 має жовтогарячий колір, а OsO_4 – безбарвний.

Оксиди EO_4 є кристалічними легкоплавкими і летючими речовинами. Тетраоксиди рутенію і осмію надзвичайно отруйні і мають характерний різкий запах. RuO_4 отримують при нагріванні розчинів сполук рутенію у нижчих ступенях окиснення у кислому середовищі у присутності сильних окисників, наприклад: MnO_4^- , BrO_3^- , Cl_2 та інших.



OsO_4 утворюється при безпосередній взаємодії простих речовин.

Тетраоксиди рутенію і осмію (особливо RuO_4) є досить сильними окисниками. RuO_4 є досить нестабільним і поступово розкладається вже при кімнатній температурі. При нагріванні до приблизно 180°C RuO_4 розкладається з вибухом на RuO_2 і O_2 . При взаємодії RuO_4 з розчинами лугів утворюються рутенати(VI):



Тетраоксид осмію при взаємодії з розчинами лугів утворює осмати(VIII) складу $\text{M}_2^1[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$, які мають інтенсивне червоне забарвлення. Осмати(VIII) або перосмати є похідними слабкої перосмієвої кислоти $\text{H}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ ($K_1=10^{-12}$, $K_2=10^{-15}$). Перосмієва кислота у вільному стані не виділена і відома лише у розчинах.

7.2.5. Сполуки родію і іридію

Ступінь окиснення +1. Ступінь окиснення +1 є досить характерним для родію і іридію, але переважна більшість сполук Rh(I) і Ir(I) є комплексами з лігандами π -типу. Однією з найбільш важливих сполук родію(I), яку часто використовують як вихідну речовину для синтезу комплексних сполук, є карбонілхлорид складу $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. Карбонілхлорид родію(I) отримують при взаємодії RhCl_3 з оксидом вуглецю(II) при температурі приблизно 100°C .

Ступінь окиснення +2. Для ступеня окиснення +2 відома лише невелика кількість комплексних сполук, які утворюються лише при особливих умовах. Серед сполук родію(II) найбільш детально вивчено комплекси складу $[\text{Rh}(\text{OCOR})_2]_2$. Сполуки іридію(II) вивчено недостатньо.

Ступінь окиснення +3. Ступінь окиснення +3 є одним з найбільш характерних для Rh і Ir. Для родію ступінь окиснення +3 більш характерний, ніж для іридію.

Оксиди і гідроксиди. У ступені окиснення +3 родій і іридій утворюють оксиди Rh_2O_3 і Ir_2O_3 (речовини коричневого кольору) і гідроксиди $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (речовина жовтого кольору) і $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (речовина зеленого кольору). Оксиди і гідроксиди Rh(III) і Ir(III) у воді практично не розчиняються.

Оксид родію Rh_2O_3 утворюється при безпосередній взаємодії простих речовин. Ir_2O_3 можна отримати лише непрямими методами, наприклад, при нагріванні $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ з Na_2CO_3 . При нагріванні до 400°C Ir_2O_3 диспропорціонує з утворенням оксиду іридію(IV) і металічного іридію.

Гідроксиди $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримують при дії лугів на розчини солей Rh(III) і Ir(III). На відміну від гідроксиду родію(III), гідроксид іридію(III) досить легко окиснюється на повітрі до $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Оксиди і гідроксиди Rh(III) і Ir(III) проявляють амфотерні властивості; кислотна функція проявляється утворенні аніонних комплексів.

Солі. Серед простих солей відомі галогеніди EHal_3 , сульфати $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$ і нітрат $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$. Відомі також подвійні солі складу $\text{M}^{\text{I}}\text{E}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (родієві і іридієві галуни).

Комплексні сполуки. Найбільш характерними для Rh(III) і Ir(III) є ціанідні, галогенідні, аміачні комплекси, а також нітрокомплекси, наприклад: $\text{M}^{\text{I}}_3[\text{E}(\text{CN})_6]$, $\text{M}^{\text{I}}_3[\text{E}\text{Hal}_6]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_3$, $\text{M}^{\text{I}}_3[\text{E}(\text{NO}_2)_6]$ та інші.

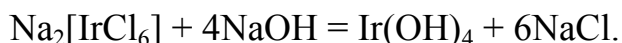
До найбільш важливих комплексних солей слід віднести добре розчинні у воді $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ (речовина яскраво-рожевого кольору) і $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ (речовина зеленого кольору). $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ і $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ часто використовують, як вихідні речовини для синтезу інших сполук Rh(III) і Ir(III). $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ звичайно отримують за реакцією:



$\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ можна отримати відновленням $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$.

Ступінь окиснення +4. Ступінь окиснення +4 є більш характерним для іридію.

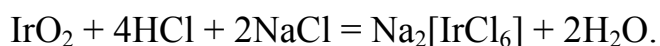
Оксиди і гідроксиди. Для ступеня окиснення +4 відомий оксид IrO_2 (речовина чорного кольору) і гідроксиди $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (речовина темно-зеленого кольору) і $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (речовина синьо-фіолетового кольору). Оксид іридію(IV) утворюється при взаємодії простих речовин. $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримують при дії сильних окисників на сполуки родію(III). При нагріванні $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розкладається з утворенням Rh_2O_3 . Гідроксид іридію(IV) можна отримати за реакцією:



Солі. Простих солей для ступеня окиснення +4 відомо небагато. Як приклад, можна привести найбільш вивчені солі, а саме: RhF_4 , K_2IrO_3 і деякі інші солі.

Комплексні сполуки. Для родію найбільше значення мають фторидні і хлоридні комплекси складу $\text{M}^1_2[\text{RhF}_6]$, $\text{M}^1_2[\text{RhCl}_6]$.

Іридій(IV) утворює значно більшу кількість комплексних сполук. Найбільш важливими є галогенідні комплекси $[\text{IrHal}_6]^{2-}$ (Hal=F, Cl, Br). Галогенідні комплекси іридію(IV) можна отримати або методом твердофазного синтезу, або взаємодією водної суспензії IrO_2 з галогеноводневими кислотами у присутності галогенідів лужних металів:

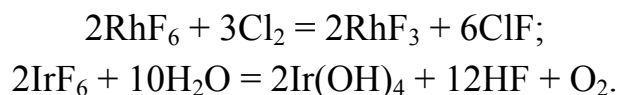


Гексахлоріридат(IV) натрію $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ – добре розчинна у воді сіль, яку часто використовують як вихідну речовину для синтезу інших сполук іридію(IV).

Ступінь окиснення +5. Родій(V) і іридій(V) представлені невеликою кількістю сполук, а саме, пентафторидами RhF_5 , IrF_5 і фторидними комплексами складу $\text{M}^1[\text{RhF}_6]$, $\text{M}^1[\text{IrF}_6]$ і $\text{M}^{\text{II}}[\text{IrF}_6]_2$.

Ступінь окиснення +6. Для ступеня окиснення +6 відомі гексафториди RhF_6 і IrF_6 , які отримують при взаємодії простих речовин.

Гексафториди проявляють сильні окислювальні властивості, наприклад, здатні окиснювати воду і хлор:



7.2.6. Сполуки паладію і платини

Ступінь окиснення +2. Ступінь окиснення +2 є найбільш характерним для паладію.

Оксиди і гідроксиди. Для ступеня окиснення +2 відомі оксид паладію(II) PdO і гідроксиди $\text{ЭО} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Оксид паладію(II) (речовина зеленого кольору) отримують при нагріванні металічного паладію у присутності молекулярного кисню. При нагріванні до температур вище 875°C PdO розкладається на Pd і O_2 .

Гідроксид $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ утворюється при дії лугів на солі паладію(II). Безпосередньо після отримання $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ має жовто-коричневий колір. У процесі старіння гідроксид паладію(II) набуває більш темного кольору, що пов'язано з переходом до менш гідратованих форм.

Гідроксид платини(II) (речовина чорного кольору) отримують при дії лугів на хлоридні комплекси $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ без доступу повітря. При нагріванні $\text{PtO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розкладається з утворенням металічної платини і оксиду платини(IV).

Солі. Відомо досить багато простих солей паладію, найбільш поширеними з яких є добре розчинні у воді PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdSO_4 , а також нерозчинний сульфід PdS . Хлорид паладію(II) часто використовують для отримання інших сполук паладію.

Прості солі платини(II) менш стійкі і поширені ніж солі паладію(II). Серед солей $\text{Pt}(\text{II})$ слід зазначити нерозчинні у воді хлорид PtCl_2 і сульфід PtS , які можна отримати при безпосередній взаємодії простих речовин.

Комплексні сполуки. Для $\text{Pd}(\text{II})$ і $\text{Pt}(\text{II})$ комплексоутворення є дуже характерним. Відома велика кількість комплексів, в яких лігандами є NH_3 , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , CN^- , а також інші. $\text{Pd}(\text{II})$ і $\text{Pt}(\text{II})$ утворюють різноманітні катіонні, нейтральні і аніонні комплекси, наприклад: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}_2]^0$ ($\text{L}=\text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^-), а також інші.

Найбільш важливими комплексними сполуками платини(II) є розчинні у воді $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ і $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Вказані комплексні солі часто

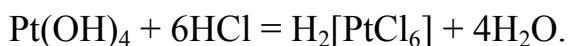
використовують як вихідні речовини для отримання інших сполук платини(II).

Ступінь окиснення +3. Ступінь окиснення +3 є найменш характерною для паладію і платини. Сполуки Pd(III) і Pt(III) малочисельні і вивчені недостатньо.

Ступінь окиснення +4.

Оксиди і гідроксиди. Оксиди і гідроксиди відомі лише для платини(IV). Оксид PtO₂ (речовина коричневого кольору) утворюється при дегідратації гідроксиду PtO₂·nH₂O. При нагріванні вище 200 °С PtO₂ розкладається з утворенням металічної платини і молекулярного кисню.

Гідроксид PtO₂·nH₂O отримують при кип'ятінні розчину Na₂[PtCl₄] з Na₂CO₃. Безпосередньо після приготування гідроксид PtO₂·nH₂O хімічно досить активний і реагує як з розчинами кислот, так і з концентрованими розчинами лугів, наприклад:



Солі. Серед простих солей найбільш детально вивчено галогеніди. Для паладію відомий лише фторид PdF₄; для платини – PtF₄, PtCl₄, PtBr₄ і PtI₄.

Комплексні сполуки. Комплексоутворення дещо стабілізує Pd(IV), але вивчено лише галогенідні комплекси складу M^I₂[PdHal₆] (Hal=F⁻, Cl⁻, Br⁻).

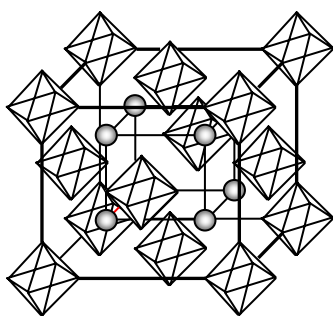


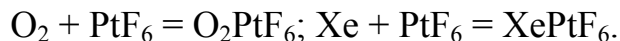
Рис. 7.5. Кристалічна структура K₂[PtCl₆].

Комплексні сполуки платини(IV) різноманітні і стабільні. Відомі катіонні, нейтральні і аніонні комплекси. Найбільш стабільними аніонними комплексами є [PtL₆]²⁻ (L = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, OH⁻).

Найбільше значення мають хлоридні комплекси, зокрема гексахлорплатинат калію, структуру якого у кристалічному стані показано на рис. 7.5. Серед катіонних комплексів слід зазначити аміакати [Pt(NH₃)₆]⁴⁺. Як приклад нейтрального комплексу можна привести [Pt(NH₃)₂Cl₄]⁰.

Ступінь окиснення +5. Серед сполук платини(V) можна привести лише пентафторид PtF₅ і комплекс O₂PtF₆, до складу якого входить катіон O₂⁺.

Ступінь окиснення +6. Для ступеню окиснення +6 відомий гексафторид PtF_6 , який є дуже сильним окисником і найсильнішим фторуєчим агентом. Наприклад, PtF_6 здатен окиснювати молекулярний кисень і ксенон:



Гексафторид PtF_6 також легко фторує металічний уран до UF_6 , оксид кремнію до SiF_4 , тощо.

7.2.7. Якісні реакції іонів металів платинової групи

Утворення забарвленого розчину RuCl_2 і осаду RuS .

При дії сірководню на розчин хлоридів рутенію (наприклад, RuCl_3) у соляній кислоті спочатку з'являється характерне блакитне забарвлення сполук рутенію(II) RuCl_2 , а потім випадає буро-чорний осад сульфїду RuS . Інші метали платинової групи не утворюють сполук забарвлених у блакитний колір.

Утворення забарвлених комплексних роданідів осмію.

У слабокислому середовищі у присутності азотної кислоти OsO_4 , K_2OsO_4 або $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ реагують з роданід-іоном з утворенням розчинів жовтогарячого кольору. Комплексні роданіди екстрагують диетиловим ефіром. Органічний розчинник набуває інтенсивно синього забарвлення. Метали платинової групи проведенню реакції не заважають.

Окиснення сульфату родію(III) вісмутатом натрію.

При дії вісмутату натрію на сірчаноокислий розчин сульфату родію(III) розчин набуває синьо-фіолетового забарвлення. Склад продуктів окиснення сульфату родію(III) детально не встановлено. Найбільш ймовірно, що у даному випадку утворюються сполуки родію(IV). Невеликі домішки інших металів платинової групи проведенню реакції не заважають.

Утворення малорозчинних гексахлорїридів(IV).

Розчинні комплексні хлориди, що вміщують іон $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ утворюють з хлоридами калію, рубїдію, цезію або амонію малорозчинні кристали чорного або коричневого кольору складу $\text{M}^1_2[\text{IrCl}_6]$. Проведенню реакції заважають ртуть, срібло і паладій.

Реакція паладію(II) з диметилгліоксимом.

В нейтральному або слабокислому середовищі паладій(II) при взаємодії з диметилгліоксимом утворює об'ємний осад жовтого кольору. Метали платинової групи проведенню реакції не заважають.

Реакція утворення $K_2[PtCl_6]$ або $(NH_4)_2[PtCl_6]$.

При взаємодії $H_2[PtCl_6]$ з хлоридами калію або амонію у вигляді жовтих октаедрів утворюються малорозчинні $K_2[PtCl_6]$ або $(NH_4)_2[PtCl_6]$. У присутності сполук іридію(IV) осад забарвлюється у жовтогарячий або червоний колір. Жовто-зелений або зелений колір вказують на присутність домішок родію.

7.3. Біохімічні властивості *d*-елементів VIII групи

Залізо є життєво необхідним мікроелементом для організму людини. Загальний вміст заліза в організмі людини складає приблизно 4,5-5 г (0,007%): 57% знаходиться у гемоглобіні, 23% – у тканинах і ферментах, а 20% – у печінці і кістяному мозку.

Гемоглобін є складним білком, який складається з чотирьох поліпептидних ланцюгів. Гемоглобін включає особливу пігментну групу, яка являє собою порфіриновий комплекс заліза, так званий *гем* або *феропроtopорфірин*. Будову гему показано на рис. 7.6.

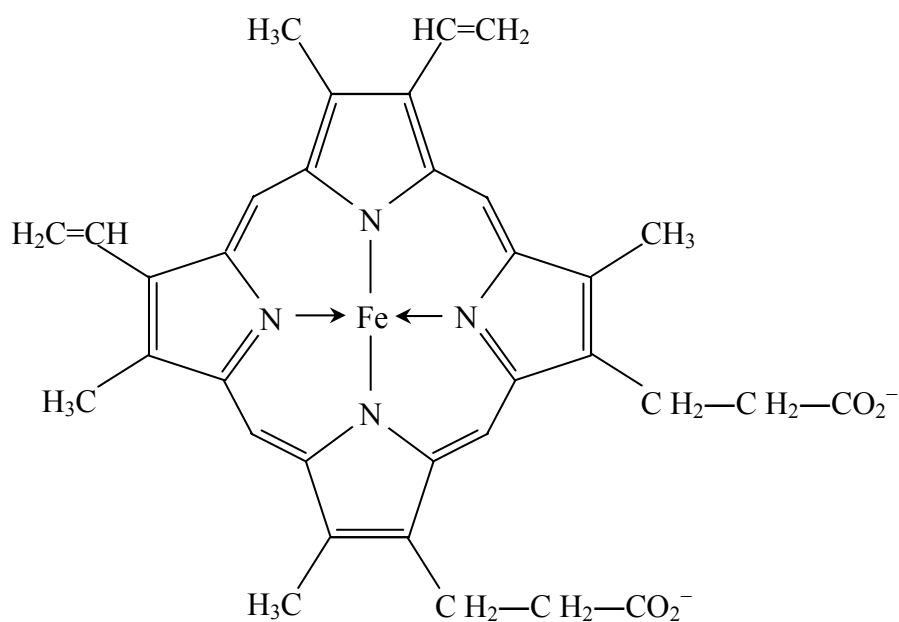


Рис. 7.6. Будова феропроtopорфірину (гему).

При недостатчі заліза спостерігається залізодефіцитна анемія – малокрів'я. Надлишок заліза в організмі людини можливий лише в результаті прийому спеціальних препаратів.

Основними симптомами отруєння препаратами заліза є розлад функціонування системи травлення.

Кобальт є одним з найважливіших мікроелементів, оскільки приймає участь у процесі кровотворення і входить до складу вітаміну B_{12} .

В організмі дорослої людини близько 1,2 мг ($2 \cdot 10^{-6}$ %) кобальту.

Дефіцит кобальту викликає безсоння, астму і невралгію. Надлишок кобальту виникає при зловживанні препаратами вітаміну В₁₂. Надлишок кобальту викликає бронхіти і захворювання щитовидної залози.

Нікель приймає участь у гормональній регуляції організму і впливає на транспорт більшості мікроелементів.

Переважно нікель концентрується у *substantia nigra*, печінці і гіпофізі.

Токсична дія нікелю проявляється при вдиханні нікелевого пилу. Отруєння нікелем супроводжується носовою кровотечею і захворюваннями шкіри.

Елементи платинової групи. Зважаючи на наявні літературні дані, рутеній, родій паладій, осмій іридій і платину слід віднести до абіогенних токсичних елементів.

8. ПІДГРУПА МІДІ

8.1. Загальна характеристика елементів підгрупи міді

Порівняно з *s*-елементами першої групи, елементи підгрупи міді мають значно більше значення першого потенціалу іонізації. Підвищена стабільність *ns*-електронів пояснюється ефектом екранування, тобто проникненням *ns*-електронів під екран $(n-1)d^{10}$ -електронів.

Таблиця 8.1.

Властивості атомів елементів підгрупи міді.

Елемент, електронна конфігурація	$R(\ominus)$, нм	$R(\ominus^{1+})$, нм	EH	I_n, eV		
				I_1	I_2	I_3
²⁹ Cu [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	0,128	0,096	1,9	7,726	7,576	9,226
⁴⁷ Ag [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	0,144	0,166	1,9	20,29	21,50	20,50
⁷⁹ Au [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	0,144	0,137	2,4	36,9	34,8	43,5

Другий потенціал іонізації навпаки для елементів підгрупи міді суттєво менший ніж для лужних металів. Порівняно невеликі значення

другого потенціалу іонізації пояснюють існування для елементів підгрупи міді ступеню окиснення +2 (табл.8.1). Мідь, срібло і золото можуть проявляти і ступінь окиснення +3, але подібні сполуки (за винятком сполук Au(III)) не є характерними для даних елементів. Найбільш характерними ступенями окиснення елементів підгрупи міді є: Cu +2; Ag +1; Au +3.

Слід зазначити, що сполуки елементів підгрупи міді за своїми властивостями відрізняються досить помітно. Найбільша аналогія властивостей спостерігається для ступеня окиснення +1.

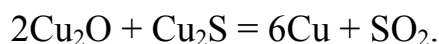
8.2. Найважливіші гірські породи і мінерали

Мідь, головним чином, знаходиться у вигляді сульфідних руд. Найбільш важливими мінералами міді є Cu_2S – *халькозін* (*мідний блиск*), *халькопірит* – CuFeS_2 , *малахіт* – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Срібло, також як і мідь, частіше зустрічається в складі сульфідних руд. Основним мінералом срібла є *аргентит* (*срібний блиск*) – Ag_2S .

Зрідка мідь і срібло зустрічаються в самородному стані. Золото, навпроти, зустрічається переважно в самородному стані у вигляді вкраплень у кварц. Продуктом руйнування подібних порід є золотоносний пісок. Так само як і срібло, золото у вигляді домішки входить до складу сульфідних поліметалічних руд.

8.3. Отримання Cu, Ag, Au

Мідь. Для отримання міді застосовують пірометалургійні і рідше гідрометалургійні процеси. Пірометалургійний метод засновано на частковому окисненні сірчистих руд до оксидів міді, що потім відновлюються, реагуючи з надлишком сульфиду міді:

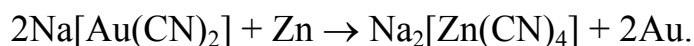


Отримана пірометалургійним методом мідь звичайно містить 95-98% Cu. Для одержання міді високого ступеня чистоти проводять електролітичне рафінування електролізом CuSO_4 з мідним анодом. При цьому супутні міді, благородні метали, а також селен, телур і інші коштовні домішки концентруються в анодному шлам, з якого їх витягають спеціальною обробкою.

Гідрометалургійні методи одержання міді засновані на селективному розчиненні мідних мінералів у розведених розчинах H_2SO_4 або аміаку. З отриманих розчинів мідь витісняють залізом або виділяють методом електролізу.

Срібло. Срібло виділяють з неочищеної міді, свинцю та інших металів, у рудах яких містяться домішки срібла. З міді срібло витягують у процесі електрохімічного рафінування. Для виділення срібла зі свинцю до останнього додають цинк, що утворює зі сріблом ряд стійких інтерметалічних сполук: Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 . Зазначені інтерметаліди нерозчинні в рідкому свинці і утворюють на поверхні розплавленого свинцю так звану *сріблисту плівку*, яку знімають із шару рідкого свинцю. Цинк потім видаляють відгонкою при високій температурі. Отримане срібло очищають за допомогою електролізу.

Золото. Для відділення самородного золота від порожньої породи застосовують промивання водою і розчинення золота у ртуті з наступною розгонкою амальгами. Кращим методом витягу золота є ціанідний метод. В основі методу лежить процес розчинення золота в $NaCN$ у присутності кисню повітря з наступним витісненням золота з $Na[Au(CN)_2]$ металічним цинком:



8.4. Властивості простих речовин

Мідь, срібло і золото утворюють прості речовини з металічними властивостями. Металічна мідь має червоний колір, срібло – білий колір, золото – жовтий колір. Всі метали підгрупи міді характеризуються високими значеннями теплопровідності і електропровідності. За цими властивостями вони перевершують багато інших металів. Основні фізико-хімічні властивості металів подано у таблиці 8.2.

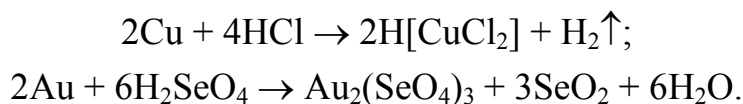
Таблиця 8.2.

Фізико-хімічні властивості міді, срібла і золота.

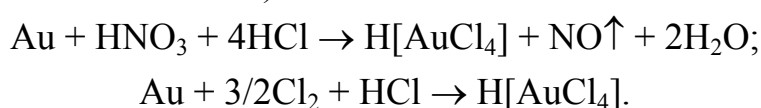
Проста речовина	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	$\rho, г/см^3$	S_f^0 Дж/(моль·К)	$E^0(Э^{2+}/Э), В$
Cu	1083	2543	8,96	33,5	+0,520
Ag	961	2167	10,50	42,6	+0,799
Au	1063	2880	19,30	47,4	+1,692

Хімічна активність металів підгрупи міді порівняно невелика ($E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 В$; $E^0(Ag^+/Ag) = +0,80 В$; $E^0(Au^{3+}/Au) = +1,42 В$). З киснем реагує тільки мідь, срібло і золото не окиснюються киснем навіть при нагріванні. Мідь і срібло розчиняються в азотній і концентрованій

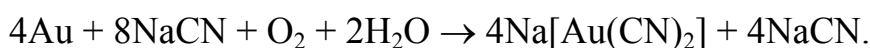
сірчаній кислоті, золото – у гарячій концентрованій селеновій кислоті. Крім зазначених кислот, мідь розчиняється також у дуже концентрованій соляній кислоті з утворенням $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, тому що в результаті комплексоутворення потенціал мідного електроду значно зміщується в бік негативних значень:



Кращими розчинниками для золота є насичений хлором розчин соляної кислоти і *царська горілка* (суміш концентрованих HNO_3 і HCl в об'ємному співвідношенні 1:3):



Метали підгрупи міді розчиняються у розчинах ціанідів лужних металів у присутності кисню, наприклад:



Мідь у присутності кисню розчиняється у водних розчинах аміаку:



У відсутності окиснювачів мідь срібло і золото стійкі до дії лугів.

8.5. Сполуки міді

У хімічних сполуках мідь виявляє ступені окиснення +1; +2 і +3. Ступінь окиснення +2 для міді є найбільш характерним. Найменш характерним ступенем окиснення міді є ступінь окиснення +3. Для міді(III) відомі купрати складу $\text{Me}^I\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}_2$ (Me^I – лужний метал) і деякі комплексні сполуки, наприклад, $\text{K}_7[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{IO}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_9[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{TeO}_6)_2]$. Сполуки міді(III) є дуже сильними окиснювачами.

Оксиди, гідроксиди і солі міді(I) і міді(II). Мідь утворює оксиди Cu_2O (речовина червоного кольору), CuO (речовина чорного кольору) і гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (речовина блакитного кольору). Гідроксид міді(I), а також оксид і гідроксид міді(III) не відомі.

Оксид міді CuO утворюється при нагріванні міді до 400-500 °C на повітрі, вище 1100 °C CuO розкладається з утворенням Cu_2O і молекулярного кисню. На рис. 8.1 показано $P(\text{O}_2) - T$ фазову діаграму системи $\text{Cu}-\text{O}$. Оксид міді Cu_2O характеризується значим відхиленням від стехіометрії як у бік з дефіцитом кисню $\text{Cu}_2\text{O}_{1-\gamma}$, так і у бік з надлишком кисню $\text{Cu}_2\text{O}_{1+\gamma}$. При певних значеннях $P(\text{O}_2)$ і T можна отримати

стехіометричний оксид CuO. Умови при яких існує стехіометричний оксид CuO показано на рис. 8.1 жирною штрих-пунктирною лінією.

Звичайно оксид міді(II) отримують розкладанням гідроксокарбонату міді(II):

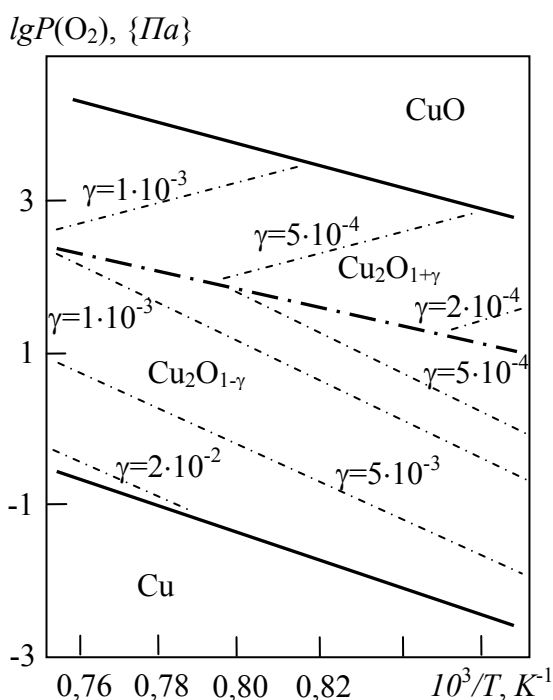


Рис.8.1. $P(\text{O}_2) - T$ фазова діаграма системи Cu - O.

Штрих-пунктирними лініями показано ізоконцентрації кисню для $\text{Cu}_2\text{O}_{1\pm\gamma}$.

Оксид Cu_2O отримують при додаванні до розчину CuSO_4 розчин луку і відновник – глюкозу, гідразин (N_2H_4) або гідроксиламін (NH_2OH) при нагріванні. Спочатку утворюється жовтий осад високодисперсного Cu_2O , що досить швидко перетворюється в червоний оксид, що складається з більш великих частинок оксиду міді(I).

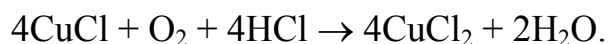
Cu_2O і CuO з водою практично не взаємодіють. З кислотами оксиди міді реагують з утворенням солей міді(I) і міді(II). Слід зазначити, що гідратовані іони Cu^+ у водному розчині нестійкі і диспропорціонують з утворенням Cu і Cu^{2+} . Наприклад, Cu_2SO_4 , що отримують дією 100 %-ної сірчаної

кислоти на Cu_2O , при внесенні у воду швидко розкладається з утворенням Cu і CuSO_4 .

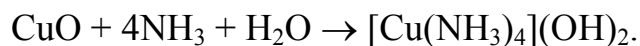
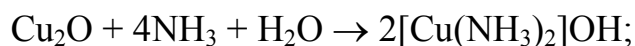
Комплексоутворення і утворення малорозчинних речовин зміщує рівновагу в системі $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ уліво:



Багато сполук міді(I) легко окиснюються молекулярним киснем повітря і переходять у більш стійкі похідні міді(II), наприклад:



Оксиди Cu_2O і CuO легко розчиняються у водних розчинах аміаку:



Комплексні гідроксиди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ і $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ є сильними основами, що по силі наближаються до лугів.

Оксид Cu_2O трохи розчинний у розчинах концентрованих лугів:



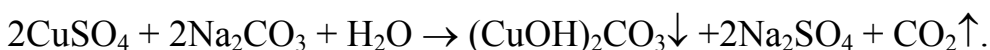
Гідроксид міді(II) – речовина синього кольору, яку одержують при дії лугів на розчини солей Cu^{2+} . $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – амфотерний гідроксид з перевагою основних властивостей. У концентрованих розчинах лугів при нагріванні $\text{Cu}(\text{OH})_2$ розчиняється з утворенням яскраво-синіх розчинів гідроксокупратів $\text{Me}^1_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, де Me^1 – лужний метал.

При сплавленні CuO з лугами утворюються темно-сині купрати складу $\text{Me}^1_2\text{CuO}_2$ (Me^1 – лужний метал).

При нагріванні $\text{Cu}(\text{OH})_2$ розкладається з утворенням CuO і води. Цей процес протікає і при кип'ятінні розчину з осадом гідроксиду міді(II).

Відомо досить багато різних солей міді(I) і міді(II). З розчинних солей на практиці найбільш часто застосовують $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – *мідний купорос* (речовина синього кольору) і нітрат міді(II), що утворює кристалогідрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синього кольору.

При дії на розчини, що містять Cu^{2+} , карбонатів лужних металів утворюється основний карбонат міді (зеленувато-блакитний осад):



Характерним для міді(II) є утворення аміачних комплексів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, які додають водним розчинам інтенсивно синє забарвлення.

8.6. Сполуки срібла

Срібло виявляє ступені окиснення $+1$; $+2$ і $+3$. Характерним ступенем окиснення срібла у хімічних сполуках є ступінь окиснення $+1$. Сполуки срібла(II) і срібла(III) мають дуже обмежений практичний інтерес. Оксиди і гідроксиди срібла(II) і срібла(III) невідомі. На даний час отримано фторид AgF_2 , змішаний оксид $\text{Ag}^1\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ та деякі комплексні сполуки, наприклад, $\text{K}_6\text{H}[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{IO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $\text{K}_6\text{H}_3[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Сполуки $\text{Ag}(\text{II})$ і $\text{Ag}(\text{III})$ – сильні окисники.

Оксид, гідроксид і солі срібла(I). Для срібла(I) відомий оксид Ag_2O – речовина чорно-коричневого кольору. Вважають, що гідроксид AgOH існує тільки у вигляді дуже розведених розчинів. У вільному стані гідроксид срібла(I) не отримано, тому що він при виділенні швидко розкладається на Ag_2O і H_2O .

Оксид срібла(I) звичайно отримують по реакції:



Оксид Ag_2O трохи розчинний у воді ($\sim 0,01$ г/л при 20°C); водний розчин має лужну реакцію, тому що AgOH – сильна основа (солі Ag^+ гідролізу практично не піддаються). Оксид срібла(I) термічно мало стійкий і при невеликому нагріванні ($\sim 300^\circ\text{C}$) розкладається на металічне срібло і молекулярний кисень.

Серед розчинних солей срібла на практиці найбільш часто використовують нітрат срібла(I) AgNO_3 , який звичайно отримують розчиненням металічного срібла в азотній кислоті.

Розчинність галогенідів срібла при переході від AgF до AgI істотно зменшується. Фторид срібла добре розчинний у воді, AgCl (білий), AgBr (світло-жовтий), AgI (жовтий) випадають в осад при взаємодії іона Ag^+ з відповідним галогенід-іоном. На відміну від AgI , AgCl і AgBr розчиняються в розчині аміаку з утворенням аміачних комплексів:



Всі галогеніди срібла розчиняються при дії розчину тіосульфату натрію:



Однією з найбільш міцних сполук срібла є сульфід Ag_2S (речовина чорного кольору). Сульфід срібла утворюється при взаємодії іонів Ag^+ і S^{2-} у водних розчинах або при дії на металічне срібло сірководню або інших сірчистих сполук у присутності кисню. Утворенням Ag_2S на поверхні металічного срібла обумовлене почорніння виробів зі срібла.

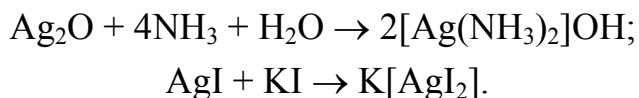
Сполуки срібла легко відновлюються до металічного срібла. За певних умов срібло виділяється у вигляді блискучого осаду, що міцно закріплюється на поверхні реакційної судини – “реакція срібного дзеркала”. У даному випадку в якості відновників застосовують органічні сполуки, наприклад, формальдегід:



Багато сполук Ag(I) при невеликому нагріванні і при дії світла легко розкладаються з утворенням металічного срібла.

Комплексні сполуки срібла(I). У комплексних сполуках Ag^+ звичайно виявляє координаційне число рівне двом. Для Ag(I) найбільш характерне утворення аміачних, ціанідних і в меншому ступені

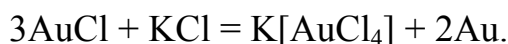
галогенідних комплексів. Тому більшість нерозчинних сполук Ag(I) легко розчиняються в присутності аміаку, галогенід- або ціанід-іонів, наприклад:



8.7. Сполуки золота

У хімічних сполуках золото виявляє ступені окиснення +1 і +3. Ступінь окиснення +3 для золота є більш характерним.

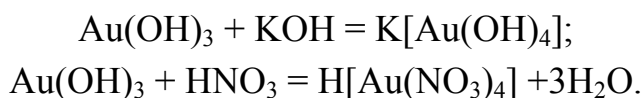
Оксиди, гідроксиди і солі золота(I) і золота(III). Золото утворює оксиди Au₂O (речовина фіолетового кольору), Au₂O₃ (речовина чорно-бурого кольору) і гідроксид Au(OH)₃ (речовина червоно-коричневого кольору). Сполуки золота(I) схильні до реакцій диспропорціювання, наприклад:



Рівновага у системі $3\text{Au}^{1+} = 2\text{Au} + \text{Au}^{3+}$ може бути зміщена вліво в наслідок комплексоутворення в присутності іонів I⁻ або CN⁻.

Основним вихідним продуктом для одержання інших сполук золота є AuCl₃, що отримують взаємодією порошкоподібного золота з надлишком Cl₂ при 200 °С.

Оксид і гідроксид золота(III) виявляють амфотерні властивості. Особливістю даних сполук золота є те, що при розчиненні і у кислотах, і у лугах відбувається утворення аніонних комплексів:



8.8. Якісні реакції іонів Cu(II), Ag(I), Au(III)

Виявлення іонів міді(II)

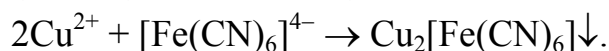
Утворення малорозчинного гідроксиду міді(II).

Розчини лугів осаджують з розчинів солей міді(II) блакитний осад Cu(OH)₂, легко розчинний у кислотах, який має дуже слабо виражені кислотні властивості. У сильно концентрованих розчинах лугів свіжеосаджений гідроксид міді(II) помітно розчинний.

При розчиненні Cu(OH)₂ у лугах відбувається утворення гідроксокомплексів складу: [Cu(OH)₄]²⁻. Гідроксокомплекси міді малостійкі і при розведенні лужного розчину водою розкладаються з утворенням Cu(OH)₂.

Утворення малорозчинного $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

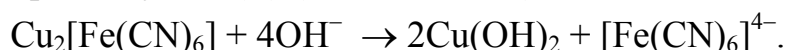
Іони Cu^{2+} утворюють з розчином $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ цегляно-червоний осад гексаціаноферату(II) міді ($IP = 1,3 \cdot 10^{-16}$):



Осад $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не розчиняється у розведених розчинах кислот, але розчиняється у водних розчинах аміаку:

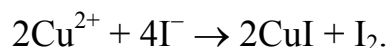


При дії лугів $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ руйнується з утворенням менш розчинного гідроксиду міді(II) ($IP = 1,3 \cdot 10^{-20}$):



Утворення малорозчинного CuI і йоду.

Йодид-іони утворюють з іонами Cu^{2+} білий осад CuI ($IP = 1,3 \cdot 10^{-12}$) і молекулярний йод:



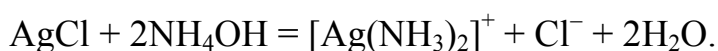
Йод маскує білий колір осаду, тому осад забарвлений у жовтий колір.

Виявлення іонів срібла(I).

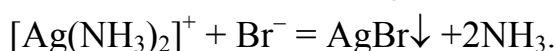
Утворення малорозчинного хлориду срібла.

Іони срібла утворюють із соляною кислотою і розчинними хлоридами білий драглистий осад AgCl . Хлорид срібла не розчиняється в азотній кислоті, але легко розчиняється у розчинах аміаку, тіосульфату натрію, ціанідів натрію і калію. Осад AgCl помітно розчиняється у концентрованій соляній кислоті і концентрованих розчинах хлоридів лужних металів. В усіх випадках перехід AgCl у розчин обумовлений утворенням комплексних іонів: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{AgCl}_2]^-$.

До 1-2 крапель розчину призначеного для перевірки на присутність іонів Ag^+ додають стільки ж розведеної соляної кислоти. До отриманого осаду додають 2-3 краплі розведеного розчину аміаку:



Отриманий розчин поділяють на дві частини: до однієї з них додають 1-3 краплі розведеної азотної кислоти, а до іншої – 1-2 краплі розчину KBr або KI :



Утворення осаду в обох випадках осаду свідчить про присутність іонів срібла.

Утворення малорозчинного карбонату срібла.

Розчини Na_2CO_3 , K_2CO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ утворюють з розчинами, що містять іон Ag^+ , білий осад Ag_2CO_3 , розчинний у надлишку розчину карбонату амонію:



Утворення малорозчинного хромату срібла.

Хромат калію утворює з нейтральними розчинами, що містять іон Ag^+ , цегляно-червоний осад Ag_2CrO_4 , розчинний у розчинах аміаку і азотної кислоти.

Виявлення сполук золота(III).

Утворення колоїдних розчинів золота.

При взаємодії сполук золота(III) з хлоридом олова(II) у солянокислому середовищі утворюються колоїдні розчини елементарного золота. При додаванні невеликих порцій розчину SnCl_2 до розчину, що вміщує сполуки золота(III), спочатку з'являється червоне, а потім синє забарвлення. Зміна забарвлення від червоного до синього пов'язана зі збільшенням розмірів колоїдних частинок золота.

8.9. Біохімічні властивості Cu, Ag і Au

Мідь. Середній вміст міді в організмі людини складає приблизно 72 мг. В основному мідь концентрується в печінці, головному мозку, серці і нирках. Мідь приймає участь у кисневому обміні, утворенні гемоглобіну і еритроцитів, приймає участь в обміні білків, вуглеводів і підвищує активність інсуліну. Недостача міді призводить до деструкції кровоносних судин, захворювання кісткової системи. Надлишок міді призводить до тяжких захворювань – анемії, захворювань печінки, хвороби Вільсона. Токсична доза міді складає понад 250 мг, смертельна – близько 2 г.

Срібло слід віднести до абіогенних токсичних елементів. Характерним для срібла є те, що його токсичність для мікроорганізмів значно перевищує токсичність для людини. Тому препарати срібла використовують у медицині, як місцеві антибактеріальні засоби.

Золото. За сучасною класифікацією золото відносять до абіогенних токсичних елементів.

9. ПІДГРУПА ЦИНКУ

9.1. Загальна характеристика елементів підгрупи цинку

Елементи підгрупи цинку (найважливіші властивості подано у таблиці 9.1) характеризуються значною стійкістю електронної конфігурації ns^2 , що обумовлено проникненням ns^2 -електронів під екран $(n-1)d^{10}$ -електронів. Особливо стійкою є $6s^2$ конфігурація ртуті, оскільки у даному випадку електрони підпадають під подвійний екран $4f^{14}$ - і $5d^{10}$ -електронів. У зв'язку з тим, що повністю заповнені $(n-1)d^{10}$ -підрівні мають підвищену стабільність, елементи підгрупи цинку проявляють вищий ступінь окиснення, що дорівнює +2. Разом з цим, $(n-1)d^{10}$ -електрони елементів підгрупи цинку можуть приймати участь у донорно-акцепторній взаємодії, що проявляється у тенденції до утворення комплексних сполук.

Завдяки значній стійкості ns^2 – електронної конфігурації, ртуть проявляє деякі специфічні особливості, серед яких найбільш цікавим є утворення катіону диртуті Hg_2^{2+} . У катіоні диртуті атоми ртуті зв'язані ковалентним зв'язком, що підтверджує стабільність конфігурації $6s^2$.

Таблиця 9.1.

Властивості атомів елементів підгрупи цинку.

Елемент, електронна конфігурація	$R(\text{Э}), \text{нм}$	$R(\text{Э}^{2+}), \text{нм}$	EH	I_n, eV	
				I_1	I_2
${}^{30}\text{Zn}$ [Ar] $3d^{10}4s^2$	0,139	0,083	1,6	9,39	17,96
${}^{48}\text{Cd}$ [Kr] $4d^{10}5s^2$	0,156	0,099	1,7	8,99	16,90
${}^{80}\text{Hg}$ [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$	0,160	0,112	1,9	10,43	18,75

На основі даних таблиці можна зробити деякі висновки, щодо загальних закономірностей зміни властивостей елементів підгрупи цинку.

1. Характер зміни електронегативності (EH) і енергії іонізації (I_1 і I_2) вказує на значне зменшення хімічної активності простих речовин по ряду Zn-Cd-Hg. Найбільш інтенсивне зменшення хімічної активності слід чекати при переході від кадмію до ртуті;

2. Збільшення іонного радіусу Э^{2+} повинно призводити до ослаблення кислотних і підсилення основних властивостей оксидів ЭО і гідроксидів Э(ОН)_2 ;

Збільшення розмірів $(n-1)d^{10}$ -орбіталей ряду Zn-Cd-Hg повинно призводити до зростання їх здатності до донорно-акцепторної взаємодії. Отже, при переході від цинку до кадмію і ртуті повинно спостерігатися збільшення стійкості однотипних комплексних сполук.

9.2. Найважливіші гірські породи і мінерали

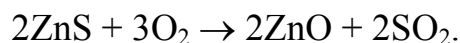
Найбільш важливими мінералами елементів підгрупи цинку є: ZnS – *сфалерит (цинкова обманка)*; CdS – *грінокіт*; HgS – *кіновар*.

Цинк і кадмій звичайно містяться у сульфідних поліметалічних рудах і є супутниками свинцю і міді. Ртуть іноді зустрічається в самородному стані. Найчастіше ртуть зустрічається у вигляді HgS.

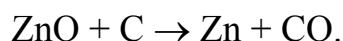
Одним з найбільш відомих родовищ ртуті в Україні є Никитівське родовище кіноварі, яке розташоване у Донецькому регіоні.

9.3. Одержання Zn, Cd, Hg

Цинк. При одержанні цинку збагачений концентрат сульфїду цинку піддають окиснювальному випалу:



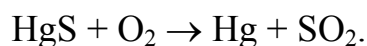
Отриманий ZnO відновлюють вугіллям:



Бідні цинкові руди переробляють гідрометалургійним методом. Руду, що містить сульфід цинку, обпалюють і потім обробляють розведеною сірчаною кислотою. Отриманий розчин сульфату цинку піддають електролізу.

Кадмій. Кадмій звичайно отримують з розчинів, які утворюються при гідрометалургійному одержанні цинку з ZnSO_4 , що містить домішки сульфату кадмію і сульфату міді. До розчину додають цинковий пил, цинк витісняє кадмій і мідь. Отриманий осад обробляють сірчаною кислотою, одержують розчин CdSO_4 , з якого кадмій виділяють електролізом.

Ртуть. Ртуть одержують, як правило, випалом кіноварі:



Для очистки отриманої ртуті використовують фільтрування, селективне розчинення домішок у розбавленому розчині азотної кислоти або вакуумну перегонку.

9.4. Властивості простих речовин

У вигляді простих речовин цинк, кадмій і ртуть – сріблясто-білі метали. Основні фізико-хімічні властивості простих речовин подано у таблиці 9.2.

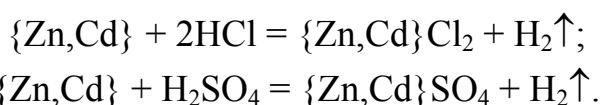
Хімічна активність металів по ряду Zn–Cd–Hg дуже істотно зменшується. Цинк і кадмій стійкі на повітрі, в наслідок утворення на поверхні металу захисної оксидної плівки. Ртуть при кімнатній температурі не взаємодіє з киснем, при нагріванні приблизно до 300 °С ртуть утворює оксид HgO, що при більш сильному нагріванні розкладається на Hg і O₂.

Таблиця 9.2.

Фізико-хімічні властивості цинку кадмію і ртуті.

Проста речовина	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	$\rho, \text{г/см}^3$	$S^0_{\text{г}}$ Дж/(моль·К)	$E^0(\text{Э}^{2+}/\text{Э}), \text{В}$
Zn	419	907	7,1	33	-0,76
Cd	321	767	8,7	51	-0,40
Hg	-39	357	13,55	77	+0,85

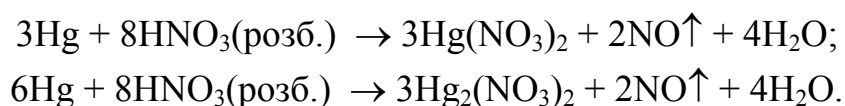
У розведених кислотах цинк і кадмій розчиняються досить легко з утворенням солей Zn(II) і Cd(II):



На відміну від кадмію цинк легко розчиняється в розчинах лугів з утворенням відповідних гідроксокомплексів:

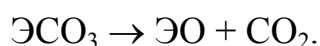
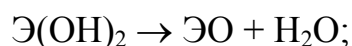
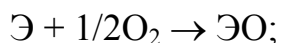


Ртуть розчиняється тільки у так званих кислотах-окисниках (HNO₃, H₂SO₄(конц.) та інші). Причому, якщо кислоту взято у надлишку, то утворюються солі Hg(II), а якщо кислота береться в недостатній кількості – солі Hg(I), наприклад:

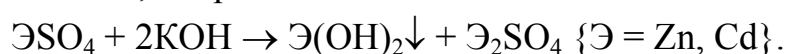


9.5. Сполуки Zn(II), Cd(II), Hg(II)

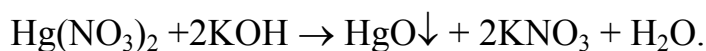
Оксиди і гідроксиди. Оксиди ZnO (білий), CdO (чорний) HgO (червоний) утворюються при взаємодії металів з киснем при нагріванні, а також при нагріванні гідроксидів Zn(OH)₂ і Cd(OH)₂, карбонатів і нітратів:



Гідроксиди Zn(OH)₂ і Cd(OH)₂ отримують непрямим шляхом за обмінними реакціями, наприклад:

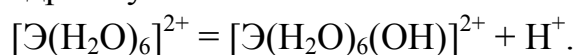


При взаємодії солей Hg(II), з розчинами лугів утворюється високодисперсний жовтий осад HgO.



Гідроксид цинку – типова амфотерна сполука і при взаємодії з лугами в розчинах утворює гідроксоцинкати, наприклад Na₂[Zn(OH)₄], при сплавленні з лугами – цинкати Me^I₂ZnO₂. Амфотерні властивості гідроксиду кадмію виражені вкрай слабко, він лише в незначному ступені розчиняється в сильно концентрованих розчинах лугів.

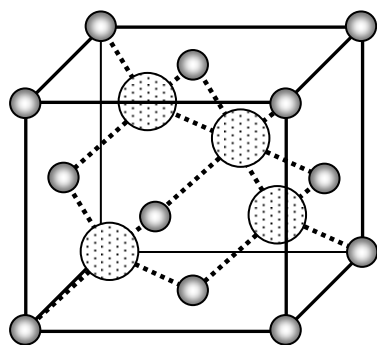
Солі. Відомо багато різних солей Zn(II), Cd(II) і Hg(II). Іони Э²⁺ у водних розчинах існують у вигляді безбарвних аквакомплексів складу [Э(H₂O)₆]²⁺. Водні розчини солей Zn(II), Cd(II) і Hg(II) мають кислу реакцію у наслідок гідролізу:



З розчинних солей найбільш часто застосовують добре розчинні сульфати ZnSO₄·7H₂O (*цинковий купорос*), CdSO₄·8/3H₂O, і добре розчинні нітрати Zn(NO₃)₂·6H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O і Hg(NO₃)₂·H₂O. Серед нерозчинних солей широко використовуються карбонати ZnCO₃ і CdCO₃. Хлориди, броміди і йодиди цинку і кадмію є добре розчинними у воді сполуками. Хлорид (*сулема*), бромід і йодид ртуті(II) є сполуками малорозчинними у воді, але добре розчиняються в органічних розчинниках, наприклад, етанолі або dietyловому ефірі.

Сульфід ЭS звичайно отримують або прямим синтезом, або дією H₂S на розчини відповідних солей. ZnS – білий; CdS у залежності від умов отримання має забарвлення від світло-жовтого до яскраво-жовтогарячого; HgS при осадженні з розчинів утворюється у вигляді чорної модифікації, а

при високотемпературному синтезі – у вигляді червоної модифікації. Сульфід цинку утворює дві кристалічні модифікації – *сфалерит* (цинкова обманка) і *вюрцит*, сульфід кадмію кристалізується у структурі сфалериту.



○ — S

● — Zn, Cd, Hg

Рис. 9.1. Структура CdS,

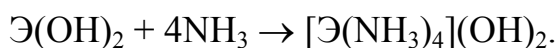
ZnS (сфалерит),

HgS (метацінабарит).

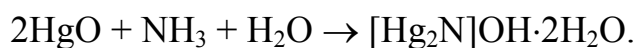
Сульфід ртуті(II) утворює дві кристалічні модифікації – модифікацію типу сфалериту і кіновар. Структуру сфалериту показано на рис. 9.1. Структуру подібну до сфалериту мають також деякі галогеніди *d*-елементів, наприклад: CuF, CuCl, CuBr, CuI, а також γ -AgI.

Різне забарвлення і розчинність сульфідів у кислотах використовуються при виявленні іонів Э^{2+} у розчинах.

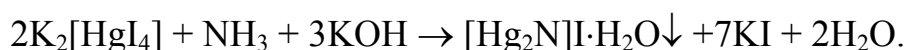
Комплексні сполуки. Для цинку і кадмію характерне утворення аміачних комплексів, які можна отримати при дії розчинів аміаку на гідроксиди цинку і кадмію:



Інакше реагує з аміаком HgO. У цьому випадку утворюється жовта малорозчинна сполука, яка називається *основою Міллона*:



Утворення бурого осаду йодиду основи Міллона є дуже чутливою реакцією для виявлення NH_3 . Для проведення даної реакції звичайно використовують *реактив Несслера* – лужний розчин $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$:



9.6. Сполуки ртуті(I)

У наслідок схильності іону Hg_2^{2+} до диспропорціювання число стійких сполук ртуті(I) дуже обмежене. Найбільш відомими сполуками ртуті(I) є нітрат ртуті(I), що у кристалічному стані існує тільки у вигляді дигідрату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і *каломель* Hg_2Cl_2 .

Для реакції:

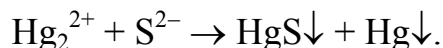
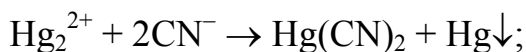


величина стандартного окисно-відновного потенціалу і константа рівноваги відповідно дорівнюють $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = -0,131 \text{ В}$ і $K([\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]) = 6,0 \cdot 10^{-3}$. З величини константи рівноваги випливає, що іон Hg_2^{2+} стійкий до диспропорціювання лише у досить вузьких межах.

Так, будь-які реагенти, що зменшують концентрацію Hg^{2+} (в наслідок осадження або комплексоутворення), будуть викликати диспропорціювання Hg_2^{2+} . Наприклад, додавання лугу до розчину, що вміщує Hg_2^{2+} , призводить до утворення осаду, який складається із суміші HgO і Hg :



З тієї ж причини неможливо отримати сульфід і ціанід ртуті(I):



Комплексоутворення для іону Hg_2^{2+} не є характерним.

9.7. Якісні реакції іонів Hg(I) , Hg(II) , Cd(II) , Zn(II)

Виявлення іонів ртуті(I).

Утворення малорозчинного йодиду ртуті(I).

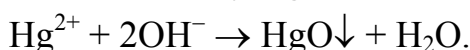
При взаємодії розчинних йодидів (наприклад KI) з розчинами, що містять іони Hg_2^{2+} , утворюється жовто-зелений осад Hg_2I_2 . При додаванні надлишку KI або іншого розчинного йодиду відбувається диспропорціювання Hg_2I_2 відповідно до рівняння хімічної реакції:



Виявлення іонів ртуті (II).

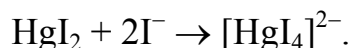
Утворення осаду оксиду ртуті(II).

При взаємодії розчинів лугів з розчинами, що містять іони Hg^{2+} відбувається утворення жовтого осаду HgO :



Утворення малорозчинного йодиду ртуті(II).

При поступовому додаванні розведеного розчину KI до розчину, що містить іони Hg^{2+} , утворюється червоний осад HgI_2 . У надлишку розчину KI осад HgI_2 розчиняється з утворенням іонів $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



Виявлення іонів кадмію(II).

Утворення осаду гідроксиду кадмію(II).

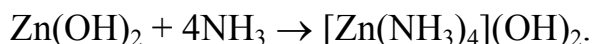
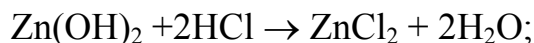
Розчини лугів і аміаку осаджують з розчинів солей кадмію білий драглистий осад $\text{Cd}(\text{OH})_2$, практично не розчинний у надлишку лугу, але легко розчинний у надлишку розчину аміаку:



Виявлення іонів цинку(II).

Утворення осаду гідроксиду цинку(II).

Розчини лугів і аміаку осаджують з розчинів солей цинку білий осад $Zn(OH)_2$, розчинний у надлишку лугу, аміаку і розчинах кислот:



9.8. Кругообіг ртуті у природі

Ртуть є одним з найбільш токсичних елементів, що утворюють стабільні і рухомі у природних умовах сполуки. Характерною особливістю деяких сполук ртуті є утворення форм розчинних як у воді (Hg^{2+} , CH_3Hg^+), так в органічних розчинниках (головним чином диметилртуть $(CH_3)_2Hg$).

Крім того, диметилртуть і власне металічна ртуть є досить леткими речовинами, що сприяє поширенню сполук ртуті через атмосферу. Кругообіг ртуті у природних умовах показано на рисунку 9.2.

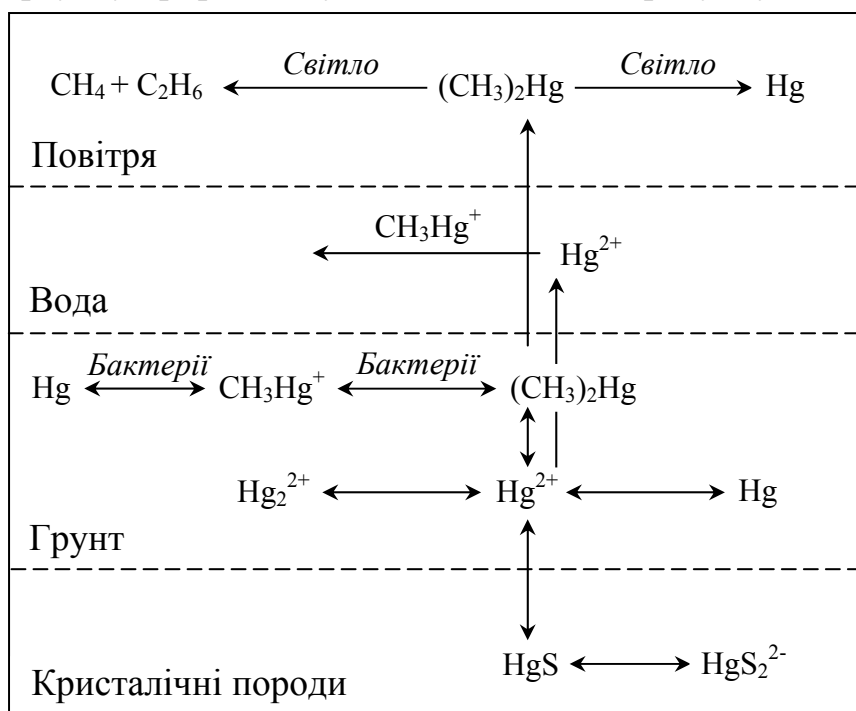


Рисунок 9.2. Кругообіг ртуті у природі.

9.9. Біохімічні властивості Zn, Cd і Hg

Цинк. Організм людини вміщує приблизно $2,4 \cdot 10^{-3}$ %. Цинк підвищує активність ферментів, впливає на вуглеводневий, жировий і білковий обмін.

Дефіцит цинку призводить до затримки росту і розладу нервової системи.

Надлишок цинку негативно впливає на діяльність підшлункової залози, печінки і призводить до ряду інших тяжких захворювань.

Кадмій і ртуть належать до високотоксичних, політропних (діють на всі органи), кумулятивних (здатних накопичуватися) елементів.

ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая химия. Учебник для вузов.– М.: Высшая школа, 2001.– 743 с.
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973.– Т.1, 656 с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973.– Т.2, 688 с.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.1.– М.: Мир, 1969. – 224 с.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.2.– М.: Мир, 1969. – 494 с.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.3.– М.: Мир, 1969. – 592 с.
7. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: "Химия", 1976.- 568 с.
8. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія, Ч.2. Київ: Педагогічна преса. – 2000. – 784 с.
9. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи. Київ: Либідь. – 2001. – 398 с.
10. Приседський В.В. Атоми. Будова, походження, зв'язок. Навчальний посібник. Донецьк: Видавництво «Ноулідж». – 2011. – 160 с.
11. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.; Под ред. Р.А. Лидина Химические свойства неорганических веществ. Учебное пособие для вузов.– М.: Химия, 2000.– 480 с.
12. Сайто К., Хаякава С., Такен Ф., Ямадера Х. Химия и периодическая таблица.– М.: Мир, 1982.– 320 с.
13. Неорганическая химия/ под. Ред. Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1: учебник для студ. высш. учеб. Заведений / [А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов].– М.: Издательский центр «Академия», 2007.– 352 с.
14. Неорганическая химия/ под. Ред. Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов].– М.: Издательский центр «Академия», 2007.– 400 с.

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

1. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000.– 398 с.
 2. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия.– М.: Эдиториал УРСС, 2001.– 512 с.
 3. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Учебное пособие для вузов, Ч. II.- М.: "Высшая школа".- 1976.- 360 с.
 4. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Учебное пособие для вузов, Ч. III.- М.: "Высшая школа".- 1976.- 320 с.
 5. Мохосоев М.В. Химия соединений Mo(VI) и W(VI).– Новосибирск: Издательство Наука, Сибирское отделение, 1979.– 158 с.
 6. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005.- 608 с.
 7. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. - Л.: Химия, 1983.- 392 с.
 8. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие
 9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников М.: Высшая школа, 1982.- 528 с.
 10. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.-Л.: Техтеориздат. 1950.- 968
 11. Скорик Н.А., Кумок В.Н. Химия координационных соединений. Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1975.-208 с.
 12. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов М.: Издательство МГУ, 1974.-364 с.
 13. Приседский В.В.Нестехиометрические сегнетоэлектрики $A^{II}B^{IV}O_3$. Донецк: Ноулидж. – 2011. – 267 с.
 14. Сидоров Л.Н., Иоффе И.Н. Эндоэральные фуллерены/ Соросовский образовательный журнал.- 2001.- Т.7, №8.- С.30-36.
- Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н./ Фуллерены. Учебное издание.- М.: изд-во Экзамен.- 2005.- 688 с.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

Розділ 1.

Підрозділ 1.1.

1. Навести приклади (не менше п'яти) найбільш розповсюджених у земній корі *d*-елементів.
2. Навести приклади (не менше п'яти) *d*-елементів, що зустрічаються у земній корі переважно у складі оксидів.
3. Навести приклади (не менше п'яти) *d*-елементів, що зустрічаються у земній корі переважно у складі сульфідів.
4. Навести приклади (не менше п'яти) *d*-елементів, що зустрічаються у земній корі переважно у самородному стані.
5. Навести приклади (не менше п'яти) комерційно важливих *d*-елементів та вкажіть їх основні мінерали і методи видобутку.

Підрозділ 1.2.

1. Скласти повні і скорочені електронні формули атомів Zr і Nb у нормальному і збудженому валентному стані.
2. Вказати найбільш характерні ступні окиснення Fe і V і скласти скорочені електронні формули іонів Fe^{3+} і V^{3+} .
3. На конкретних прикладах пояснити характер зміни перших потенціалів іонізації атомів *d*-елементів у підгрупах.
4. Дати визначення поняття внутрішньої періодичності і розглянути характер зміни атомних радіусів *d*-елементів третього періоду.
5. На конкретних прикладах охарактеризувати загальні властивості діаграм Фроста.

Підрозділ 1.3.

1. Вказати перехідні метали, які при звичайних умовах помітно реагують з водою. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
2. Скласти рівняння реакції взаємодії Zn з розчином гідроксиду натрію і розрахувати для даної реакції зміну енергії Гіббса при стандартних умовах.
3. Скласти рівняння реакції взаємодії Fe з розчином HCl і розрахувати для даної реакції зміну енергії Гіббса при стандартних умовах.
4. На конкретних прикладах взаємодії перехідних металів з розчинами кислот розглянути вплив комплексоутворення на величину стандартних окисно-відновних потенціалів.
5. На конкретних прикладах розглянути термодинамічні критерії перебігу хімічних реакцій взаємодії перехідних металів з водними розчинами кислот при стандартних умовах.

Підрозділ 1.4.

1. Дати визначення поняття нестехіометрії. Привести приклади нестехіометричних сполук *d*-елементів.
2. Розглянути класифікацію точкових дефектів і квазіхімічні рівняння реакцій утворення точкових дефектів на прикладі хлориду натрію.

3. Дати визначення комплексних сполук. Розглянути будову $K_3[Fe(CN)_6]$ з позицій координаційної теорії Вернера.
4. Дати визначення і розглянути класифікацію металокластерів *d*-елементів.
5. Навести приклади (не менше п'яти) *d*-елементів, що утворюють карбоніли. Розглянути електронну будову октакарбонілу дикобальту $Co_2(CO)_8$.

Розділ 2.

1. Вказати найбільш важливі мінерали Sc, Y і La і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даних елементів.
2. Скласти рівняння реакції взаємодії Sc з розчином гідроксиду калію і розрахувати для даної реакції зміну енергії Гіббса при стандартних умовах.
3. Охарактеризувати кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів Sc, Y і La у степені окиснення +3. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. На основі розрахунків зміни енергії Гіббса зробити висновок про можливість протікання реакції $Y_2O_3 + 3C = 2Y + 3CO$ при температурі 1200 K.
5. На основі діаграми стану іонів у водних розчинах розглянути можливість утворення середніх і основних карбонатів скандію.

Розділ 3.

1. Вказати найбільш важливі мінерали Ti, Zr і Hf і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даних елементів.
2. Розглянути метод йодидної очистки титану. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Розглянути властивості сполук титану у нижчих ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Охарактеризувати кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів Ti, Zr і Hf у степені окиснення +4. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
5. Привести приклади якісних реакцій Ti(IV) і Zr(IV).

Розділ 4.

1. Вказати найбільш важливі мінерали V, Nb і Ta і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даних елементів.
2. Розглянути взаємодію V, Nb і Ta з водними розчинами кислот. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Охарактеризувати кислотно-основні і оксино-відновні властивості сполук ванадію у різних ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Привести приклади найбільш характерних комплексних сполук V, Nb і Ta. Розглянути будову даних сполук з позицій координаційної теорії Вернера.
5. Привести приклади якісних реакцій V(V), Nb(V) і Ta(V).

Розділ 5.

1. Вказати найбільш важливі мінерали Cr, Mo і W і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даних елементів.
2. Розглянути взаємодію Cr, Mo і W з водними розчинами кислот. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.

3. Розглянути властивості сполук хрому у нижчих ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Охарактеризувати кислотно-основні і окисно-відновні властивості сполук хрому у ступені окиснення +6. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
5. Привести приклади якісних реакцій Cr(III), Mo(VI) і W(VI).

Розділ 6.

1. Вказати найбільш важливі мінерали Mn, і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даного елемента.
2. Розглянути основні промислові методи отримання металічного марганцю. На основі розрахунків зміни енергії Гіббса визначити область температур, при яких є можливим самочинний перебіг хімічної реакції: $\text{MnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO} + \text{Mn}$.
3. Розглянути властивості сполук марганцю у нижчих ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Охарактеризувати кислотно-основні і окисно-відновні властивості сполук марганцю у ступені окиснення +7. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
5. Привести приклади якісних реакцій Mn(II), Tc(VII) і Re(VII).

Розділ 7.

Підрозділ 7.1.

1. Вказати найбільш важливі мінерали Fe, Co і Ni і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даних елементів.
2. Розглянути основні промислові методи отримання сплавів заліза. На основі розрахунків зміни енергії Гіббса визначити область температур, при яких є можливим самочинний перебіг хімічної реакції: $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{Fe}$.
3. Розглянути взаємодію Fe, Co і Ni з водними розчинами кислот. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Розглянути властивості сполук Fe, Co і Ni у ступенях окиснення +2 і +3. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
5. Привести приклади якісних реакцій Fe(II), Co(II), Ni(II) і Fe(III).

Підрозділ 7.2.

1. Вказати основні методи переведення металів платинової групи у водні розчини. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
2. Розглянути властивості сполук Ru, і Os у найбільш характерних ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Розглянути властивості сполук Rh, і Ir у найбільш характерних ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Розглянути властивості сполук Pd, і Pt у найбільш характерних ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
5. Привести приклади якісних реакцій металів платинової групи.

Розділ 8.

1. Вказати найбільш важливі мінерали Cu, Ag і Au і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даних елементів.

2. Розглянути взаємодію Cu, Ag і Au з водними розчинами кислот. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Розглянути властивості сполук міді у ступенях окиснення +1 і +2. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Розглянути властивості сполук Ag і Au у найбільш характерних ступенях окиснення. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
5. Привести приклади якісних реакцій Cu(II), Ag(I), Au(III).

Розділ 9.

1. Вказати найбільш важливі мінерали Zn, Cd і Hg і країни, в яких зосереджено найбільші ресурси даних елементів.
2. Розглянути взаємодію Zn, Cd і Hg з водними розчинами кислот. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Розглянути кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів Zn і Cd у ступені окиснення +2. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Розглянути властивості сполук ртуті у ступенях окиснення +1 і +2. Привести рівняння відповідних хімічних реакцій.
5. Привести приклади якісних реакцій Hg(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II).

ПРЕДМЕТНИЙ ВКАЗІВНИК

Алаїт 70
 Аргентит 129
 Баделіт 62
 Берил 78
 Бертоліди 23
 Бінарні сполуки 44

Брауніт 91
 Бура марганцева руда 95
 Бурий залізняк 104
 Ванадиніт 70
 Ванадій 70

Варисцит 52
 Вольфраміт 84
 Вольфрам 77, 84

Вюрцит 142
 Гаусманіт 91
 Гафній 61

Гематит 104

Галогеніди 46
 Оксиди 45
 Сульфідиди 45

Біохімічні властивості 77
 Ванадати(V) 74, 75
 Гідроксид ванадію(II) 72
 Гідроксид ванадію(III) 73
 Гідроксид ванадію(IV) 73
 Гідроксид ванадію(V) 74,75
 Оксид ванадію(II) 72
 Оксид ванадію(III) 73
 Оксид ванадію(IV) 73
 Оксид ванадію(V) 73, 75
 Якісні реакції ванадію(V) 77

Біохімічні властивості 89
 Вольфрамати(VI) 86-88
 Вольфрамова синь 86
 Гетерополівольфраматиди 88, 89
 Гідроксид вольфраму(VI) 86-88
 Ізополівольфраматиди 88
 Оксид вольфраму(VI) 86
 Якісні реакції W(VI) 89

Біохімічні властивості 70
 Галогеніди гафнію(IV) 65
 Гідроксид гафнію(IV) 66, 67
 Оксалатні комплекси гафнію(IV) 69
 Сульфат гафнілу 68
 Сульфат гафнію(IV) 68
 Фторидні комплекси гафнію(IV) 62, 69

Гідрогетит 104
 Грінокіт 139
 Дальтоніди 23
 Дефекти кристалічної структури 27
 Діаграми Латімера і Фроста 15
 Залізно-нікелевий колчедан 104
 Залізо 103

Аквокомплекси заліза(II) 108
 Берлінська лазур 113
 Берлінська зелень 113
 Біохімічні властивості 127
 Гідроксид заліза(II) 107, 108
 Гідроксид заліза(III) 109
 Жовта кров'яна сіль 108
 Залізний купорос 108
 Оксид заліза(II) 107
 Оксид заліза(III) 109
 Сіль Еверитта 113
 Сіль Мора 108
 Турнбулева синь 113, 114
 Ферати(III) 109
 Ферати(IV) 115
 Ферати(V) 115
 Ферати(VI) 115
 Феропротопорфірин (гем) 127
 Червона кров'яна сіль 112
 Якісні реакції іонів Fe(II) і Fe(III) 113, 114

Золото 128, 135

Біохімічні властивості 137
 Гідроксид золота(III) 135
 Оксид золота(I) 135
 Оксид золота(III) 135
 Якісні реакції іонів Au(III) 137

Ільметит 62
 Іридій 103, 116

Біохімічні властивості 128
 Гексафторид 124
 Гідроксид іридію(III) 122
 Гідроксид іридію(IV) 123
 Іридіві галуни 122
 Оксид іридію(III) 122
 Пентафторид 123
 Якісні реакції 126

Ітрій 51

Аквокомплекси 55
 Біохімічні властивості 61
 Бромід 56
 Гідроксид 53-55
 Гідроксокарбонат 57
 Ендоедральні фулерени 58-60
 Карбонатні комплекси 58

- Нітрат 57
Оксид 53, 54
Сульфат 56, 57
Сульфід 56
Фторид 55, 56
Фторидні комплекси 58
Хлорид 56
- Кадмій 138
- Аквокомплекси кадмію(II) 141
Біохімічні властивості 145
Гідроксид кадмію(II) 141
Оксид кадмію(II) 141
Сульфід кадмію(II) 141, 142
Якісні реакції іонів Cd(II) 143
- Карбоніли 47
Квазіхімічний метод 28
Кіновар 139, 142
Кобальт 103
- Аквокомплекси кобальту(II) 108
Біохімічні властивості 127, 128
Гідроксид кобальту(II) 107, 108
Гідроксид кобальту(III) 110-111
Кобальтат(III) кобальту(II) 111
Кобальтати(III) 110-111
Кобальтати(IV) 115
Кобальтати(V) 115
Оксид кобальту(II) 107, 111
Якісні реакції іонів Co(II) 114
- Кобальтин 104
Колумбіт 70, 71
Кольбекіт 51
Координаційні сполуки 30
- Високоспінова електронна конфігурація 38
Енергія стабілізації кристалічним полем 37
Координаційні числа *d*-елементів 32, 33
Низькоспінова електронна конфігурація 38
Параметр розщеплення поля лігандів 35
Спектрохімічний ряд 36
Стабільність комплексів *d*-елементів 34
Структура комплексів *d*-елементів 32, 33
Теорія кристалічного поля 34
- Лантан 51
- Аквокомплекси 55
Біохімічні властивості 61
Бромід 56
Гідроксид 53, 54
Гідроксокарбонат 57
Ендоедральні фулерени 58-60
Карбонатні комплекси 58
Нітрат 57
Оксид 53

- Сульфат 56, 57
 Сульфід 56
 Фторид 55, 56
 Фторидні комплекси 58
 Хлорид 56
 Якісна реакція іонів La(III) 60
- Магнетит 104
 Магнітний залізняк 104
 Малахіт 129
 Марганець 90
- Аквокомплекси марганцю(II) 93
 Біохімічні властивості 102
 Гідроксид марганцю(II) 92
 Гідроксид марганцю(III) 95
 Гідроксид марганцю(IV) 95
 Гідроксид марганцю(VII) 97
 Манганат(III) марганцю(II) 93, 94
 Манганати(IV) 95
 Манганати(V) 96
 Манганати(VI) 96, 97
 Манганати(VII) (перманганати) 97, 98
 Оксид марганцю(II) 92, 94
 Оксид марганцю(III) 93, 94
 Оксид марганцю(IV) 95
 Оксид марганцю(VII) 97
 Якісні реакції іонів Mn(II) 98
- Металлокластери 39
- Класифікація 40
 Синтез 41, 42
 Структура 42
- Метацинабарит 142
 Мідний блиск 129
 Мідь 128
- Біохімічні властивості 137
 Гідроксид міді(II) 131
 Гідроксокупрати(II) 133
 Купрати(II) 133
 Мідний купорос 133
 Оксид міді(I) 131, 132
 Оксид міді(II) 131, 132
 Якісні реакції іонів Cu(II) 135, 136
- Молибден 77, 84
- Біохімічні властивості 89
 Гетерополімолибдати 88, 89
 Гідроксид молибдену(V) 86
 Гідроксид молибдену(VI) 86, 87
 Ізополімолибдати 88
 Молибдати(VI) 86-88
 Молибденова синь 86
 Оксид молибдену(V) 86
 Оксид молибдену(VI) 86

- Монацитовий пісок 52
 Нестехіометричні сполуки 23
 Нікелін 104
 Нікель 103
- Ніобій 70
- Ніобіт 71
 Осмій 103, 116
- Паладій 103,116
- Патроніт 70
 Перехідні метали 7
- Перовскіт 62, 68
 Пірит 46, 104
 Піролюзит 91
 Платина 103,116
- Якісні реакції Мо(VI) 89
- Аквокомплекси нікелю(II) 108
 Біохімічні властивості 128
 Гідроксид нікелю(II) 107, 108
 Гідроксид нікелю(III) 109
 Диметилгліоксимат нікелю(II) 114
 Оксид нікелю(II) 107
 Якісні реакції іонів Ni(II) 114, 115
- Біохімічні властивості 77
 Гідроксид ніобію(V) 75, 76
 Комплексні сполуки 76
 Ніобати(V) 75-76
 Оксид ніобію(V) 75, 76
 Якісні реакції ніобію(V) 77
- Біохімічні властивості 128
 Галогеніди осмію 119-121
 Гідроксид осмію(IV) 119-120
 Оксид осмію(IV) 119-120
 Оксид осмію(VIII) 121
 Осмати(VI) 120-121
 Осмати(VIII) 121
 Якісні реакції 126
- Біохімічні властивості 128
 Галогенідні комплекси паладію(IV) 125
 Гідроксид паладію(II) 124
 Оксид паладію(II) 124
 Якісні реакції 126
- Біохімічні властивості 49, 50
 Електронегативність 13
 Електронна будова 9
 Електронна конфігурація іонів 11
 Комерційно важливі перехідні метали 8
 Перші іонізаційні потенціали 12
 Поширеність у земній корі 7
 Радіуси атомів 11
 Характерні ступені окиснення 14
- Біохімічні властивості 128

- Реактив Несслера 142
 Реакція срібного дзеркала 134
 Реакція Чугаєва 114
 Реній 91, 99
- Родій 103, 116
- Родоніт 91
 Ртуть 138
- Рутеній 103, 116
- Рутил 62
 Сидерит 104
 Сидеритові руди 104
 Скандій 51
- Галогенідні комплекси платини(IV) 125
 Гексахлорплатинат(IV) калію 125
 Гідроксид платини(II) 124
 Гідроксид платини(IV) 125
 Оксид платини(IV) 125
 Якісні реакції 127
- Біохімічні властивості 103
 Галогенідні комплекси 101
 Гідроксид ренію(VII) 101, 102
 Оксид ренію(VII) 101, 102
 Якісні реакції ренію(VII) 102
- Біохімічні властивості 128
 Гексафторид 124
 Гідроксид родію(III) 122
 Гідроксид родію(IV) 123
 Оксид родію(III) 122
 Пентафторид 123
 Родієві галуни 122
 Якісні реакції 126
- Аквокомплекси ртуті(II) 141
 Біохімічні властивості 145
 Диметилртуть 144
 Каломель 142
 Оксид ртуті(II) 141, 142
 Основа Міллона 142
 Сулема 141
 Сульфід ртуті(II) 141, 142
 Якісні реакції іонів Hg(I), Hg(II) 143
- Біохімічні властивості 128
 Галогеніди рутенію(III) 119
 Гідроксид рутенію(III) 119
 Гідроксид рутенію(IV) 119
 Оксид рутенію(IV) 119
 Оксид рутенію(VIII) 121
 Рутенати(VI) 120
 Якісні реакції 126
- Аквокомплекси 55
 Біохімічні властивості 61
 Бромід 56

- Гідроксид 54, 55
 Гідроксокарбонат 57
 Гідроксокомплекси 57, 58
 Ендоедральні фулерени 58-60
 Карбонатні комплекси 58
 Нітрат 56, 57
 Оксид 53, 54
 Сульфат 56, 57
 Сульфід 56
 Фторид 55, 56
 Фторидні комплекси 58
 Хлорид 56
- Смарагд 78
 Солі 30
- Срібло 128
- Аміачні комплекси срібла(I) 134
 Біохімічні властивості 137
 Галогеніди срібла(I) 134
 Оксид срібла(I) 133, 134
 Сульфід срібла(I) 134
 Якісні реакції іонів Ag(I) 136, 137
- Срібний блиск 129
 Стренгіт 52
 Сульваніт 70
 Сфалерит 139, 142
 Тантал 70
- Біохімічні властивості 77
 Гідроксид танталу(V) 75
 Комплексні сполуки 76
 Оксид танталу(V) 75
 Танталати(V) 75, 76
 Якісні реакції танталу(V) 77
- Танталіт 71
 Технецій 90, 99
- Біохімічні властивості 103
 Галогенідні комплекси 101
 Гідроксид технецію(VII) 101, 102
 Оксид технецію(VII) 101, 102
 Якісні реакції технецію(VII) 102
- Титан 61
- Біохімічні властивості 70
 Галогеніди титану(IV) 68
 Гідроксид титану(III) 65
 Гідроксид титану(IV) 65-67
 Йодид титану(II) 64, 65
 Оксалатні комплекси титану(IV) 69
 Оксид титану(II) 64
 Оксид титану(III) 65

- Тортвейтит 51
Точкові дефекти 28
- Феромарганець 92
Ферохром 78
Халькозін 129
Халькопірит 129
Хром 77
- Хромистий залізняк 78
Хроміт 78
Цинк 138
- Цинкова обманка 139, 142
- Оксид титану(IV) 66
Сульфат титанілу 66-68
Сульфат титану(III) 65
Сульфат титану(IV) 68
Титанати 68, 69
Фторидні комплекси титану(IV) 69
Якісні реакції Ti(IV) 69
- Вакансії 28
Дефекти за Френкелем 29
Дефекти за Шоткі 29
Електронні дефекти 28
Зміщені атоми 28
Міжвузольні атоми 28
- Аквокомплекси хрому(III) 80
Біохімічні властивості 89
Галогеніди хрому(II) 80
Гідроксид хрому(II) 79, 80
Гідроксид хрому(III) 80, 81
Гідроксид хрому(IV) 82
Дихромат (біхромат) калію 83
Нітрат хрому(III) 81
Оксид хрому(III) 80, 81
Оксид хрому(IV) 82
Оксид хрому(VI) 82, 83
Сульфат хрому(III) 81
Сульфід хрому(III) 81
Хромати(III) 80, 81
Хромати(IV) 82
Хромати(V) 82
Хромові кислоти 82, 83
Якісні реакції іонів Cr(III) 83, 84
- Аквокомплекси цинку(II) 141
Біохімічні властивості 144, 145
Гідроксид цинку(II) 141
Гідроксоцинкати(II) 141
Оксид цинку(II) 141
Сульфід цинку(II) 141, 142
Цинкати(II) 141
Цинковий купорос 141
Якісні реакції іонів Zn(II) 144

Циркон 62
Цирконій 61

Біохімічні властивості 70
Галогеніди цирконію(IV) 68
Гідроксид цирконію(IV) 66, 67
Оксалатні комплекси цирконію(IV) 69
Сульфат цирконілу 68
Сульфат цирконію(IV) 68
Фторидні комплекси цирконію(IV) 69
Цирконати 68, 69
Якісні реакції Zr(IV) 69

Червона свинцева руда 78
Червоний залізняк 104
Шееліт 84

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

Додаток 1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
1	H 1,0079 Водень											He 4,0026 Гелій	2
2	Li 6,941 Літій	Be 9,012 Берилій	B 10,811 Бор	C 12,011 Вуглець	N 14,0067 Азот	O 15,999 Кисень	F 18,998 Фтор					Ne 20,179 Неон	10
3	Na 22,990 Натрій	Mg 24,305 Магній	Al 26,982 Алюміній	Si 28,086 Кремній	P 30,974 Фосфор	S 32,066 Сірка	Cl 35,453 Хлор					Ar 39,948 Аргон	18
4	K 39,098 Калій	Ca 40,078 Кальцій	21 Sc 44,956 Скандій	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,942 Ванадій	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Марганець	26 Fe 55,847 Залізо	27 Co 58,933 Кобальт	28 Ni 58,69 Нікель			
	29 Cu 63,546 Мідь	30 Zn 65,39 Цинк	Ga 69,723 Галій	Ge 72,59 Германій	As 74,922 Миш'як	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром					Kr 83,80 Криптон	36
5	Rb 85,468 Рубідій	Sr 87,62 Стронцій	39 Y 88,906 Іттрій	40 Zr 91,224 Цирконій	41 Nb 92,906 Ніобій	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [99] Технецій	44 Ru 101,07 Рутеній	45 Rh 102,905 Родій	46 Pd 106,42 Палладій			
	47 Ag 107,868 Срібло	48 Cd 112,41 Кадмій	In 114,82 Індій	Sn 118,71 Олово	Sb 121,75 Сурма	Te 127,60 Теллур	I 126,904 Йод					Xe 131,29 Ксенон	54
6	Cs 132,91 Цезій	Ba 137,33 Барій	57 La* 138,905 Лантан	72 Hf 178,49 Гафній	73 Ta 180,948 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Реній	76 Os 190,20 Осмій	77 Ir 192,22 Іридій	78 Pt 195,08 Платина			
	79 Au 196,967 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,38 Талій	Pb 207,20 Свинець	Bi 208,98 Вісмут	Po [209] Полоній	At [210] Астат					Rn [222] Радон	86
7	Fr [223] Францій	Ra 226,025 Радій	89 Ac** [227] Актиній	104 Rf [261] Резерфордій	105 Db [262] Дубній	106 Sg [263] Сиборгій	107 Bh [262] Борій	108 Hs [265] Хассій	109 Mt [266] Мейтнерій	110 Uun [272] Унунлій			

*Лантаноїди

58 Ce 140,12 Церій	59 Pr 140,908 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147] Прометій	62 Sm 150,36 Самарій	63 Eu 151,96 Європій	64 Gd 157,25 Гадоліній	65 Tb 158,925 Тербій	66 Dy 162,50 Диспрозій	67 Ho 164,93 Гольмій	68 Er 167,26 Ербій	69 Tm 168,934 Тулій	70 Yb 173,04 Ітербій	71 Lu 174,967 Лютецій
--------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	----------------------------	-----------------------------

**Актиноїди

90 Th 232,04 Торій	91 Pa 231,036 Протактиній	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,048 Нептуній	94 Pu [244] Плутоній	95 Am [243] Америцій	96 Cm [247] Кюрій	97 Bk [247] Берклій	98 Cf [251] Калифорній	99 Es [252] Ейнштейній	100 Fm [257] Фермій	101 Md [258] Менделєєвій	102 No [259] Нобелій	103 Lr [260] Лоуренсій
--------------------------	---------------------------------	-------------------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------------------	----------------------------	------------------------------

ЕЛЕКТРОННІ СТРУКТУРИ АТОМІВ

Додаток 2

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H $1s^1$																	He $1s^1$
Li $2s^1$	Be $2s^2$											B $2s^2 2p^1$	C $2s^2 2p^2$	N $2s^2 2p^3$	O $2s^2 2p^4$	F $2s^2 2p^5$	Ne $2s^2 2p^6$
Na $3s^1$	Mg $3s^2$											Al $3s^2 3p^1$	Si $3s^2 3p^2$	P $3s^2 3p^3$	S $3s^2 3p^4$	Cl $3s^2 3p^5$	Ar $3s^2 3p^6$
K $4s^1$	Ca $4s^2$	Sc $4s^2 3d^1$	Ti $4s^2 3d^2$	V $4s^2 3d^3$	Cr $4s^1 3d^5$	Mn $4s^2 3d^5$	Fe $4s^2 3d^6$	Co $4s^2 3d^7$	Ni $4s^2 3d^8$	Cu $4s^1 3d^{10}$	Zn $4s^2 3d^{10}$	Ga $4s^2 4p^1$	Ge $4s^2 4p^2$	As $4s^2 4p^3$	Se $4s^2 4p^4$	Br $4s^2 4p^5$	Kr $4s^2 4p^6$
Rb $5s^1$	Sr $5s^2$	Y $5s^2 4d^1$	Zr $5s^2 4d^2$	Nb $5s^2 4d^3$	Mo $5s^1 4d^5$	Tc $5s^1 4d^6$	Ru $5s^1 4d^7$	Rh $5s^1 4d^8$	Pd $5s^0 4d^{10}$	Ag $5s^1 4d^{10}$	Cd $5s^2 4d^{10}$	In $5s^2 5p^1$	Sn $5s^2 5p^2$	Sb $5s^2 5p^3$	Te $5s^2 5p^4$	I $5s^2 5p^5$	Xe $5s^2 5p^6$
Cs $6s^1$	Ba $6s^2$	La* $6s^2 5d^1$	Hf $6s^2 5d^2$	Ta $6s^2 5d^3$	W $6s^2 5d^4$	Re $6s^2 5d^5$	Os $6s^2 5d^6$	Ir $6s^2 5d^7$	Pt $6s^1 5d^9$	Au $6s^1 5d^{10}$	Hg $6s^2 5d^{10}$	Tl $6s^2 6p^1$	Pb $6s^2 6p^2$	Bi $6s^2 6p^3$	Po $6s^2 6p^4$	At $6s^2 6p^5$	Rn $6s^2 6p^6$
Fr $7s^1$	Ra $7s^2$	Ac** $7s^2 6d^1$	Rf $7s^2 6d^2$	Db $7s^2 6d^3$	Sg $7s^2 6d^4$	Bh $7s^2 6d^5$	Hn $7s^2 6d^6$	Mt $7s^2 6d^7$	Uun $7s^1 6d^9$								

*Лантаноїди

Ce $6s^2 4f^2$	Pr $6s^2 4f^3$	Nd $6s^2 4f^4$	Pm $6s^2 4f^5$	Sm $6s^2 4f^6$	Eu $6s^2 4f^7$	Gd $6s^2 5d^1 4f^7$	Tb $6s^2 4f^9$	Dy $6s^2 4f^{10}$	Ho $6s^2 4f^{11}$	Er $6s^2 4f^{12}$	Tm $6s^2 4f^{13}$	Yb $6s^2 4f^{14}$	Lu $6s^2 4f^2$
--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------------------------	--------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--------------------------

**Актиноїди

Th $7s^2 6d^2$	Pa $7s^2 6d^1 5f^2$	U $7s^2 6d^1 5f^3$	Np $7s^2 6d^1 5f^4$	Pu $7s^2 5f^6$	Am $7s^2 5f^7$	Cm $7s^2 6d^1 5f^7$	Bk $7s^2 6d^1 5f^8$	Cf $7s^2 5f^{10}$	Es $7s^2 5f^{11}$	Fm $7s^2 5f^{12}$	Md $7s^2 5f^{13}$	No $7s^2 5f^{14}$	Lr $7s^2 6d^1 5f^{14}$
--------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

АТОМНІ РАДІУСИ (Å)

Додаток 3

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 0,46																	He 1,22
Li 1,55	Be 1,13											B 0,91	C 0,77	N 0,71	O 0,66	F 0,64	Ne 1,60
Na 1,89	Mg 1,60											Al 1,43	Si 1,34	P 1,30	S 1,04	Cl 0,99	Ar 1,92
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,60	Br 1,14	Kr 1,98
Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Te 1,70	I 1,33	Xe 2,18
Cs 2,68	Ba 2,21	La* 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po –	At –	Rn –
Fr 2,80	Ra 2,35	Ac** 2,03	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноїди

Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm –	Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tm 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
------------	------------	------------	---------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

**Актиноїди

Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu 1,50	Am –	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –
------------	------------	-----------	------------	------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

ІОННІ РАДІУСИ (Å)

Додаток 4

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 1 ⁺ 0,00 1 ⁻ 1,36																	He 0 1,22
Li 1 ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34											B 3 ⁺ 0,21	C 4 ⁺ 0,20 4 ⁻ 2,60	N 5 ⁺ 0,15 3 ⁻ 1,48	O 6 ⁺ 0,09 2 ⁻ 1,32	F 7 ⁺ 0,07 1 ⁻ 1,33	Ne 0 1,00
Na 1 ⁺ 0,98	Mg 2 ⁺ 0,74											Al 3 ⁺ 0,57	Si 4 ⁺ 0,30	P 5 ⁺ 0,35 3 ⁻ 1,86	S 6 ⁺ 0,34 2 ⁻ 1,34	Cl 7 ⁺ 0,26 1 ⁻ 1,81	Ar 0 1,92
K 1 ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Sc 3 ⁺ 0,83	Ti 2 ⁺ 0,87 4 ⁺ 0,64	V 2 ⁺ 0,72 5 ⁺ 0,4	Cr 2 ⁺ 0,83 5 ⁺ 0,35	Mn 2 ⁺ 0,91 7 ⁺ 0,46	Fe 2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	Co 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,64	Ni 2 ⁺ 0,74 3 ⁺ 0,72	Cu 1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	Zn 2 ⁺ 0,83	Ga 3 ⁺ 0,62	Ge 2 ⁺ 0,65 4 ⁺ 0,44	As 5 ⁺ 0,47 3 ⁻ 1,91	Se 6 ⁺ 0,35 2 ⁻ 1,91	Br 7 ⁺ 0,39 1 ⁻ 1,96	Kr 0 1,98
Rb 1 ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 4 ⁺ 0,6 5 ⁺ 0,66	Mo 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Tc 7 ⁺ 0,56	Ru 2 ⁺ 0,85 4 ⁺ 0,71	Rh 3 ⁺ 0,78 4 ⁺ 0,71	Pd 2 ⁺ 0,88 4 ⁺ 0,73	Ag 1 ⁺ 1,13	Cd 2 ⁺ 0,99	In 1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	Sn 2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	Sb 5 ⁺ 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 6 ⁺ 0,56 2 ⁻ 2,22	I 7 ⁺ 0,50 1 ⁻ 1,33	Xe 0 2,18
Cs 1 ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La* 3 ⁺ 1,04	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ 0,66	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 4 ⁺ 0,72 7 ⁺ 0,56	Os 2 ⁺ 0,89 4 ⁺ 0,75	Ir 2 ⁺ 0,89 4 ⁺ 0,75	Pt 2 ⁺ 0,90 4 ⁺ 0,76	Au 1 ⁺ 1,37 3 ⁺ 0,85	Hg 2 ⁺ 1,12	Tl 1 ⁺ 1,36 3 ⁺ 1,05	Pb 2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	Bi 3 ⁺ 1,20 5 ⁺ 0,74	Po –	At 7 ⁺ 0,62	Rn
Fr 1 ⁺ 1,75	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac** 3 ⁺ 1,11	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноїди

Ce 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,93	Pr 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,92	Nd 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,90	Pm 3 ⁺ 0,98	Sm 2 ⁺ 1,11 3 ⁺ 0,97	Eu 2 ⁺ 1,09 3 ⁺ 0,96	Gd 3 ⁺ 0,94	Tb 3 ⁺ 0,92 4 ⁺ 0,84	Dy 3 ⁺ 0,91	Ho 3 ⁺ 0,89	Er 3 ⁺ 0,87	Tm 3 ⁺ 0,86	Yb 3 ⁺ 0,85	Lu 3 ⁺ 0,84
--	--	--	---------------------------	--	--	---------------------------	--	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

**Актиноїди

Th 3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,99	Pa 3 ⁺ 1,05 5 ⁺ 0,90	U 3 ⁺ 1,03 4 ⁺ 0,93 6 ⁺ 0,83	Np 3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,92 6 ⁺ 0,82	Pu 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,90 6 ⁺ 0,81	Am 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ 0,80	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –
--	--	--	---	---	---	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

ЕНЕРГІЇ ІОНІЗАЦІЇ АТОМІВ (eV)

Додаток 5

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 13,6																	He 24,58
Li 5,39	Be 9,32											B 8,30	C 11,26	N 14,54	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,64											Al 5,98	Si 8,15	P 10,55	S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,75
K 4,40	Ca 6,11	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,74	Cr 6,76	Mn 7,43	Fe 7,90	Co 7,86	Ni 7,63	Cu 7,72	Zn 9,39	Ga 6,00	Ge 7,88	As 9,81	Se 9,75	Br 11,84	Kr 14,00
Rb 4,18	Sr 5,69	Y 6,38	Zr 6,84	Nb 6,88	Mo 7,13	Tc 7,23	Ru 7,36	Rh 7,46	Pd 8,33	Ag 7,57	Cd 8,99	In 5,78	Sn 7,33	Sb 8,64	Te 9,01	I 10,44	Xe 12,13
Cs 3,89	Ba 5,81	La* 5,61	Hf 5,50	Ta 7,70	W 7,98	Re 7,87	Os 8,70	Ir 9,20	Pt 8,96	Au 9,22	Hg 10,43	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,43	At 9,50	Rn 10,74
Fr 3,98	Ra 5,28	Ac** 6,89	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноїди

Ce 6,91	Pr 5,76	Nd 6,31	Pm –	Sm 5,60	Eu 5,67	Gd 6,16	Tb 6,74	Dy 6,82	Ho –	Er 6,08	Tm 5,81	Yb 6,20	Lu 6,15
------------	------------	------------	---------	------------	------------	------------	------------	------------	---------	------------	------------	------------	------------

**Актиноїди

Th 6,95	Pa –	U 6,08	Np –	Pu 5,80	Am 6,00	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –
------------	---------	-----------	---------	------------	------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

ЕНЕРГІЯ СПОРІДНЕНОСТІ АТОМІВ ДО ЕЛЕКТРОНА (eВ)

Додаток 6

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 0,75																	He –
Li 0,82	Be -0,19											B 0,33	C 1,12	N -0,27	O 1,47	F 3,45	Ne -0,57
Na 0,78	Mg -0,32											Al 0,52	Si 1,39	P 0,78	S 2,07	Cl 3,61	Ar –
K 0,92	Ca -1,60	Sc -0,14	Ti 0,40	V 0,94	Cr 0,98	Mn -1,07	Fe 0,58	Co 0,94	Ni 1,28	Cu 1,50	Zn –	Ga –	Ge –	As –	Se 3,70	Br 3,54	Kr –
Rb 0,60	Sr -0,50	Y 0,30	Zr 1,00	Nb 1,30	Mo 1,30	Tc 1,00	Ru 1,45	Rh 1,35	Pd 1,40	Ag 2,00	Cd –	In –	Sn –	Sb –	Te 3,60	I 3,29	Xe –
Cs –	Ba –	La*	Hf –	Ta –	W –	Re –	Os –	Ir –	Pt –	Au 2,80	Hg 1,54	Tl 2,10	Pb –	Bi –	Po –	At –	Rn –
Fr –	Ra –	Ac**	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

***Лантаноїди**

Ce –	Pr –	Nd –	Pm –	Sm –	Eu –	Gd –	Tb –	Dy –	Ho –	Er –	Tm –	Yb –	Lu –
---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

****Актиноїди**

Th –	Pa –	U –	Np –	Pu –	Am –	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –
---------	---------	--------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ (за Л.Полінгом)

Додаток 7

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 2,1																	He –
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne –
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar –
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr –
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe –
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn –
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

***Лантаноїди**

Ce (1,15)	Pr (1,15)	Nd (1,15)	Pm (1,15)	Sm (1,15)	Eu (1,15)	Gd (1,15)	Tb (1,15)	Dy (1,15)	Ho (1,15)	Er (1,15)	Tm (1,15)	Yb (1,15)	Lu (1,15)
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

****Актиноїди**

Th 1,3	Pa 1,4	U 1,4	Np (1,3)	Pu (1,3)	Am (1,3)	Cm (1,3)	Bk (1,3)	Cf (1,3)	Es (1,3)	Fm (1,3)	Md (1,3)	No (1,3)	Lr (1,3)
-----------	-----------	----------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Навчальне видання

УДОДОВ Іван Олександрович
ПРИСЕДСЬКИЙ Вадим Вікторович

Перехідні метали

Навчальний посібник

В авторській редакції

Підписано до друку 04.04.2016. Формат 60x84¹/₁₆. Папір офсетний.
Гарнітура «Time New Roman». Друк лазерний.
Ум.-друк. арк. 9,71. Обл.-вид. арк. 9,23.
Тираж 350 прим. Вид. № 201 Зам. № 121.

Видавництво «НТМТ»

Свідоцтво про Державну реєстрацію

ДК № 1748 від 15.04.2004 р.

Пр. Леніна, 58 к. 106, м. Харків, 61072

Тел. 763-03-80, 763-03-72

Надруковано в типографії

ТОВ «Цифрова типографія»

(050) 326-14-40