МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

М.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, В.В. ШТЕФАН, М.М. ВОЛОБУЄВ

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЇ РІДКІСНИХ І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Затверджено Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів

Харків НТУ «ХПІ» 2010

ББК 24.12я 7
Т 33
УДК 54.01

В. І. Ларін, д-р хім. наук, проф., Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
М. С. Хома, д-р техн. наук, ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України
К. О. Каздобін, д-р хім. наук, ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України

Гриф надано Міністерством освіти і науки України, лист № 1/11-1640 від 11.03.10

Т Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів : підручник / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, В. В. Штефан, М. М. Волобуєв; за ред. М. Д. Сахненка. – Х. : НТУ «ХПІ», 2010 . – 432 с.

ISBN

Викладено основні відомості про хімічні властивості рідкісних і розсіяних елементів. Розглянуто фізико-хімічні властивості простих речовин та сполук елементів, а також їх використання у різних галузях промисловості. Детально описано хімічні властивості сполук, що використовуються у технології цих елементів. Значну увагу приділено технологічним схемам одержання простих речовин і найважливіших сполук. Для ефективного засвоєння матеріалу запропоновано багатоваріантні завдання та вправи.

Підручник розрахований на викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів денної та заочної форм навчання напрямку „Хімічна технологія та інженерія” .

Іл. 73. Табл. 109. Бібліогр.: 34 назв

ББК 24.12я 7

ISBN

© М. Д. Сахненко, М. В. Ведь,
В. В. Штефан, М. М. Волобуєв, 2010 р.

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

A^{m-} – аніон;

$A_{еф}$ – ефективна енергія активації, кДж/моль;

a – активність іона, моль/дм^3;

a – стала Тафеля, В;

b – стала Тафеля, В;

C – питома ємність, Ф/м^2;

c_i – молярна концентрація речовини, моль/дм^3;

D – коефіцієнт дифузії, м^2/с;

E – електродний потенціал, В;

E° – стандартний електродний потенціал, В;

$E_р$ – рівноважний електродний потенціал, В;

$E_{1/2}$ – потенціал напівхвилі, В;

E – формальне позначення рідкісного розсіяного елемента;

$f_\pm$ – коефіцієнт активності солі;

F – стала Фарадея – 96485А·с/моль;

f – коефіцієнт активності;

f – частота змінного електричного струму, Гц;

G – енергія Гіббса, або ізобарно-ізотермічний потенціал, Дж/моль;

h – ступінь гідролізу;

I – іонна сила розчину, моль/дм^3;

I – сила струму, А;

$j_к$ – густина катодного струму, А/дм^2;

$j_о$ – густина струму обміну, А/дм^2;

K – термодинамічна константа рівноваги;

$K_Г$ – константа гідролізу;

$K_Д$ – константа дисоціації;

k_e – електрохімічний еквівалент, кг/Кл;

$K_н$ – константа нестійкості комплексних сполук;

Kt^{n+} – катіон;

K_w – іонний добуток води, моль^2·м$^{-6}$;

L – ліганд;

L – розчинник;

M – молярна маса речовини, кг;

M – символ металу в рівняннях хімічних реакцій;

m – маса речовини, кг;

N – кількість молекул речовини;

N_A – число (стала) Авогадро – 6,022·10^{23} моль$^{-1}$;

n – координаційне число;

Ox – окиснена форма речовини;

p_i – порядок хімічної (електрохімічної) реакції;

Q – кількість електрики, Кл;

R – універсальна газова стала – 8,3144 Дж/(моль·К);

R – електричний опір, Ом;

Red – відновлена форма речовини;

R_i – радіус *i*-ї частинки, м;

S – площа поверхні, м^2;

T – термодинамічна температура, К;

t – температура, °С;

t – час або тривалість процесу, с;

$t_\pm$ – число переносу іона;

U – напруга електрохімічного кола, В;

V_1 – об’єм, м^3;

V_m – молярний об’єм, дм^3/моль;

x – просторова координата;

z – кількість елементарних зарядів;

α – коефіцієнт переносу в катодному процесі;

α – ступінь дисоціації;

β – константа утворення комплексу;

δ – товщина шару, м;

η – перенапруга реакції, В;

ρ – густина речовини, кг/м^3

ω – масова частка;

АН – ацетонітрил;

АЦ – ацетон;

Вс – вихід за струмом, %;

Г – галоген;

ДМА – диметилацетамід;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ДМФ – диметилформамід;

ДР – добуток розчинності;

ЕДТА – етилендиамінтетраацетат;

ЕРС – електрорушійна сила, В;

ЗВ – зовнішній вплив;

НМ – нітрометан;

ПЕШ – подвійний електричний шар;

ПК – пропіленкарбонат;

ПСЕ – періодична система елементів;

ПТБА – перхлорат тетрабутиламонію;

ПТЕА – перхлорат тетраетиламонію;

РЗЕ – рідкісноземельний елемент;

РРЕ – рідкісний розсіяний елемент;

РС – реакційне середовище;

ТГФ – тетрагідрофуран;

ТМФ – триметилфосфат;

ФА – формамід;

ХДС – хімічне джерело струму;

ХС – хімічна система.

ЗМІСТ

Читачам ... 12
Вступ ... 14
Частина І ... 18
Розділ 1. Загальна термінологія та визначення ... 18
1.1. Головні визначення і класифікація РРЕ, їх розповсюдження в природі ... 18
1.2. Сировинна база України щодо рідкісних і розсіяних елементів. Перспективи розвитку галузей виробництва та переробки сполук РРЕ ... 22
1.3. Науково-технічний, економічний, екологічний та соціальний аспекти виробництва РРЕ і матеріалів на їх основі ... 25
1.4. Головні галузі застосування РРЕ та матеріалів на їх основі ... 29
1.5. Вимоги до чистоти вихідних та кінцевих речовин ... 30
Розділ 2. Хемометрія рідкісних та розсіяних елементів і їх сполук ... 34
2.1. Системо твірні ознаки хімічніх перетворень за участю РРЕ ... 35
2.2. Електролітична дисоціація ... 37
2.3. Іонний добуток води. Водневий показник середовища ... 40
2.4. Гідроліз солей ... 41
2.5. Добуток розчинності ... 44
2.6. Комплексні сполуки ... 46
2.7. Розподіл речовини між окремими фазами ... 49
Розділ 3. Поверхневі явища і електрохімічні процеси ... 54
3.1. Адсорбція та утворення подвійного електричного шару ... 54
3.2. Стандартний та рівноважний електродні потенціали ... 56
3.3. Електрохімічні системи ... 62
3.4. Технічний електроліз ... 67
3.5. Кінетика електродних реакцій ... 72
3.6. Діаграми потенціал – pH ... 78
Частина ІІ ... 86
Розділ 4. Хімія Li, Rb, Cs ... 86
4.1. Розповсюдження, назви мінералів ... 86
4.2. Будова атома. Фізичні властивості ... 90
4.3. Хімічні властивості простих речовин ... 90
4.4. Бінарні сполуки ... 91
4.5. Гідроксосполуки ... 97
4.6. Солі кисневмісних кислот ... 99
4.7. Способи одержання ... 103
4.8. Електрохімічні властивості ... 104
4.9. Пакування і зберігання ... 108
Розділ 5. Хімія Be ... 110

5.1. Розповсюдження, назви мінералів....110
5.2. Будова атома. Фізичні властивості....111
5.3. Хімічні властивості простої речовини....112
5.4. Бінарні сполуки....113
5.5. Гідроксиди берилію....120
5.6. Солі кисневмісних кислот....122
5.7. Способи одержання....123
5.8. Електрохімічні властивості....124
5.9. Техніка безпеки у виробництві берилію....125
Розділ 6. Хімія Ti, Zr, Hf....128
6.1. Розповсюдження елементів у природі, назви мінералів....128
6.2. Будова атома. Фізичні властивості....132
6.3. Хімічні властивості простих речовин....134
6.4. Бінарні сполуки....136
6.5. Гідроксосполуки....148
6.6. Солі кисневмісних кислот....152
6.7. Способи одержання....156
6.8. Електрохімічні властивості....158
6.9. Застосування....161
Розділ 7. Хімія V, Nb, Ta....164
7.1. Розповсюдження, назви мінералів....164
7.2. Будова атома. Фізичні властивості....168
7.3. Хімічні властивості простих речовин....169
7.4. Бінарні сполуки....170
7.5. Оксигенвмісні кислоти та їх солі....181
7.6. Гетерополісполуки....183
7.7. Органічні комплекси....184
7.8. Способи одержання....184
7.9. Електрохімічні властивості....185
7.10. Застосування....188
Розділ 8. Хімія Mo, W....190
8.1. Розповсюдження, назви мінералів....190
8.2. Будова атома. Фізичні властивості....193
8.3. Хімічні властивості простих речовин....194
8.4. Бінарні сполуки....195
8.5. Гідроксосполуки....203
8.6. Солі кисневмісних кислот....204
8.7. Способи одержання....209
8.8. Електрохімічні властивості....210
8.9. Застосування....212
Розділ 9. Хімія Tc, Re....216

9.1. Розповсюдження, назви мінералів 216
9.2. Будова атома. Фізичні властивості 216
9.3. Хімічні властивості простих речовин 218
9.4. Бінарні сполуки 218
9.5. Оксигенвмісні кислоти та їх солі 222
9.6. Комплексні сполуки 222
9.7. Способи одержання 223
9.8. Електрохімічні властивості 225
9.9. Застосування 228
Розділ 10. Хімія Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 230
10.1. Розповсюдження елементів у природі 230
10.2. Будова атома 231
10.3. Фізичні властивості 233
10.4. Хімічні властивості простих речовин 234
10.5. Бінарні сполуки 236
10.6. Гідроксиди 241
10.7. Комплексні сполуки 241
10.8. Способи одержання 244
10.9. Електрохімічні властивості 247
10.10. Застосування 251
Розділ 11. Хімія Au 254
11.1. Розповсюдження елемента у природі 254
11.2. Будова атома 255
11.3. Фізичні властивості 256
11.4. Хімічні властивості простої речовини 257
11.5. Бінарні сполуки 258
11.6. Солі оксигенвмісних кислот 261
11.7. Комплексні сполуки 261
11.8. Способи одержання 263
11.9. Електрохімічні властивості 267
11.10. Застосування 268
Розділ 12. Хімія Ga, In, Tl 270
12.1. Розповсюдження елементів у природі 270
12.2. Будова атомів 271
12.3. Фізичні властивості 272
12.4. Хімічні властивості простих речовин 273
12.5. Бінарні сполуки 274
12.6. Гідроксиди 280
12.7. Солі оксигенвмісних кислот 281
12.8. Комплексні сполуки 282
12.9. Способи одержання 282

12.10. Електрохімічні властивості 290
12.11. Застосування 293
Розділ 13. Хімія Ge 296
13.1 Розповсюдження елемента у природі 296
13.2. Будова атома 296
13.3. Фізичні властивості 298
13.4. Хімічні властивості 298
13.5. Бінарні сполуки 300
13.6. Германійвмісні солі 305
13.7. Способи одержання 307
13.8. Електрохімічні властивості 311
13.9. Використання германію 315
Розділ 14. Хімія Se і Te 316
14.1. Розповсюдження елементів у природі 316
14.2. Будова атома 318
14.3. Фізичні властивості 318
14.4. Хімічні властивості простих речовин 319
14.5. Бінарні сполуки 321
14.6. Оксигенвмісні кислоти та їх солі 326
14.7. Способи одержання 328
14.8. Електрохімічні властивості 332
14.9. Застосування 335
Розділ 15. Хімія Sc 338
15.1. Розповсюдження елемента у природі 338
15.2. Будова атома 339
15.3. Фізичні властивості 340
15.4. Хімічні властивості простої речовини 341
15.5. Бінарні сполуки 342
15.6. Гідроксиди 344
15.7. Солі оксигенвмісних кислот 345
15.8. Комплексні сполуки 346
15.9. Способи одержання 347
15.10. Електрохімічні властивості 349
15.11. Застосування 349
Розділ 16. Хімія рідкісноземельних елементів 352
16.1. Розповсюдження елементів у природі 352
16.2. Будова атома 354
16.3. Фізичні властивості 356
16.4. Хімічні властивості простих речовин 357
16.5. Бінарні сполуки 358
16.6. Гідроксиди 362

16.7. Солі оксигенвмісних кислот ... 364
16.8. Комплексні сполуки ... 365
16.9. Способи одержання ... 366
16.10. Електрохімічні властивості ... 371
16.11. Застосування ... 373
Розділ 17. Хімія благородних газів ... 374
17.1. Розповсюдження елементів у природі ... 375
17.2. Будова атома. Фізичні властивості ... 376
17.3. Хімічні властивості ... 377
17.4. Застосування ... 380
Розділ 18. Хімія радіонуклідів: Ra, Ac, U і Pu ... 382
Уран ... 382
18.1. Загальна характеристика ... 383
18.2. Хімічна характеристика ... 384
Плутоній ... 392
18.3. Загальна характеристика ... 392
18.4. Хімічна характеристика ... 393
18.5. Технологія U і Pu ... 397
Радій ... 400
18.6. Загальна характеристика ... 400
Актиній ... 404
18.7. Загальна характеристика ... 404
18.8. Способи одержання ... 406
18.9. Електрохімічні властивості ... 406
18.10. Застосування ... 409
Список літератури ... 412
Предметний покажчик ... 415
ДОДАТКИ ... 418
Додаток А ... 418
Додаток Б ... 418
Додаток В ... 419
Додаток Г ... 420

Читачам

Сполук хімічних розмаїття,
Стрункі періоди – ряди,
Напіврозпаду довголіття –
З усім тим вже знайомий ти.

Але існують елементи,
Що навкруги шукать даремно,
Як це відомо достеменно
І школяреві, і студенту.

Знайомство з ними відбулося
Впродовж останніх двох століть,
Хоча для цього й довелося
Руд терикони дослідить.

Безмежну кількість мінералів,
Кристалів, друз, морських конкрецій
Хтось розчинив і переплавив
Щоби тантал здобуть, лантан, технецій...

Вони розсіяні Землею
То тут, то там – і все як пил,
Немовби володіння Геї
Через підситок хтось цідив!

Хоч не багато їх в довкіллі,
Але важливі там метали:
Вольфрам, уран, паладій, літій –
Без них би й промисловість стала!

Вони – підгрунтя для **hi tech**,
І сплавотвірні, й надпровідні.
Струмок енергії без меж,
А в їх відсутність – людям злидні!

В нас обмаль рудних концентратів,
Відчутний брак сировини,
Та й рудовиявлень багатих
У нас немає. Отже ми

Повинні зберігати те, що маєм.
Сучасні технології – в життя!
Увагу РРЕ не випадково приділяєм,
Бо з ними й сьогодення, й майбуття!

Вступ

У 2010 році виповнюється 80 років з часу заснування кафедри технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», яку на різних етапах розвитку очолювали професори А. В. Терещенко, М. А. Рабинович, А. М. Сисоєв, Ф. К. Андрющенко, а сьогодні – д-р техн. наук, професор Б. І. Байрачний. Науково-педагогічний колектив кафедри в усі часи свого існування завжди поєднував підготовку фахівців з науковими дослідженнями за численними напрямками технічної електрохімії. Формування наукового напрямку «Електрохімічний синтез, діагностика і прогнозування властивостей функціональних покриттів» було розпочато у 60–70-х роках минулого сторіччя під керівництвом завідувача кафедри д-р техн. наук, професора Ф. К. Андрющенка, який спрямував молодих науковців на опанування новітніх засобів досліджень, залучення електронно-обчислювальної техніки, поєднання нагальних потреб виробництва з високим рівнем узагальнення одержаних результатів. Напрямок наукових досліджень характеризується єдиними принципами організації і творчим кліматом, власними методами наукових пошуків і їх втілення, що сприяло створенню наукоємної продукції і давало вагомий техніко-економічний ефект. Найвагоміший внесок в розвиток напрямку внесли професори кафедри д-р техн. наук Н. А. Марченко та В. В. Орехова, доценти к.т.н. Г. Я. Якименко, Е. П. Харченко, В. М. Артеменко, Т. І. Гриценко, В. О. Бекетов, Т. П. Ярошок, Л. В. Ляшок, ст. викладач І. Є. Власенко. Наразі наукові дослідження продовжуються під керівництвом д-ра техн. наук професора кафедри технічної електрохімії НТУ

«ХПІ», М. Д. Сахненка, за активної участі д-р техн. наук проф. М. В. Ведь, к.т.н. проф. Т. П. Ярошок, к.т.н. с.н.с. Ю. Л. Александров, к.т.н. доц. О. П. Поспєлов, к.т.н. доц. І. І. Степанова, к.т.н. доц. В. В. Штефан та інші. У 2005 році на кафедрі технічної електрохімії розпочато підготовку фахівців за спеціальністю «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі».

Розвиток багатьох галузей промислового комплексу України, зокрема аерокосмічної техніки, на підставі наукоємних ресурсо- і енергозаощаджуючих технологій неможливий без матеріалів, що поєднують такі властивості, як низька густина, жаростійкість, високі механічна та жароміцність, унікальні каталітичні та протикорозійні властивості. В створенні таких новітніх матеріалів головну роль відіграють рідкісні та розсіяні елементи (РРЕ). Функціонування діючих та розвиток нових енергетичниих центрів також не можливі без застосування традиційних і широкого спектра нових матеріалів, до яких відносять сировинні, конструкційні і спеціальні, головними компонентами яких є РРЕ. Атомна енергетика, зокрема, вимагає залучення ядерного палива (уран, торій), конструкційних і захисних матеріалів (цирконій, берилій та ін.), регулювальних стрижнів (гафній), широкої гами спеціальних сталей, в ролі легуючих елеменетів яких застосовують молібден, ванадій, титан, ніобій та ін. Такі елементи містяться в рудах і сировині в незначних кількостях, тому зрозуміло, що виробництво рідкісних і розсіяних елементів дуже складне, а технологія вимагає розв'язання широкого кола питань – від збагачення руд до одержання надчистих сполук і металів. Для виробництва рідкісних елементів застосовують різноманітні процеси: електрохімічні і твердофазові технології, хімічну екстракцію, іонний обмін та ін. Метали і сплави високої чистоти одержують методами металотермії і порошкової металургії, високотемпературного синтезу, електронно-променевого переплавлення в умовах глибокого вакууму та іншими способами, що базуються на застосуванні технологій, системотвірні ознаки яких відповідають визначенням Hi-Tech.

Предметом навчальної дисципліни «Теоретичні основи хімії рідкісних та розсіяних елементів» є теорія будови, структура та обумовлені цим хімічні властивості рідкісних і розсіяних елементів, а також розгалужені теоретичні підстави процесів виробництва РРЕ та переробки РРЕ-вмісної сировини, що становлять підгрунтя для розробки основних технологій виробництва матеріалів на основі РРЕ.

Наукові і методичні основи дисципліни полягають у широкому застосуванні системного підходу до аналізу процесів та викладання розділів курсу, що грунтується на новітніх досягненнях у цій галузі та широкому використанні сучасних засобів інформаційного забезпечення.

Метою дисципліни є викладання студентам спеціальності „Хімічна технологія рідкісних, розсіяних елементів та матеріалів на їх основі" головних теоретичних підстав для обгрунтованого вибору ефективних технологічних рішень у виробництві та переробці вторинної РРЕ-вмісної сировини, а також промислового випуску і застосування матеріалів на основі РРЕ.

Вивчення дисципліни збагачує студентів ***знаннями*** головних хімічних властивостей рідкісних, розсіяних елементів та їх сполук; основних закономірностей поведінки матеріалів на основі РРЕ; термодинамічного підгрунтя та кінетичних особливостей керування процесами виробництва матеріалів на основі РРЕ; сучасних методів організації процесів переробки РРЕ-вмісної сировини, а також ***умінням*** оцінювати термодинамічну імовірність перебігу реакцій за участі РРЕ, визначати напрямки хімічних перетворень за участі сполук РРЕ і оцінювати вплив зовнішніх і внутрішніх чинників на швидкість процесу; обгрунтувати вибір методів цілеспрямованого керування швидкістю та маршрутами хімічних перетворень за участі сполук РРЕ; обгрунтувати вибір найбільш ефективних засобів та методів організації технологічних процесів виробництва матеріалів на основі РРЕ.

Висвітленню досягнень хімії РРЕ присвячено значну кількість публікацій навчального, довідкового і монографічного спрямування, головні з яких наведено в переліку літератури. Але сучасному читачеві вони, на жаль, майже не доступні через «поважний» вік таких видань, які фізично

вичерпали свій ресурс, оскільки значну їх частину було надруковано ще у 60–70-х роках минулого сторіччя; відсутність підручників з цього напрямку підготовки, виданих в Україні; обмежена можливість бібліотечних фондів навіть провідних навчальних і наукових центрів щодо придбання такої літератури, виданої в інших країнах. Крім того, навчальні посібники з хімії і технології РРЕ, видані за редакцією як К. А. Большакова, так і С. С. Коровіна (обидва видання у 3-х томах), значною мірою задовольняли висунутим вимогам, але були занадто об'ємними.

Означені обставини спонукали авторів до підготовки видання, яке містило би необхідні для опанування навчального курсу відомості в достатньому обсязі, але не перевантажене другорядним та довідковим матеріалом. Задля цього автори намагались надавати фактичний матеріал за уніфікованим алгоритмом, який дозволяв формалізувати властивості окремих груп елементів і візуалізувати їх у вигляді достатньо наочних схем і таблиць. З огляду на специфіку кількісних співвідношень, що не є занадто поширеними, але використовуються при викладанні окремих аспектів теоретичних положень, до першої частини навчального видання включено допо-міжні розділи.

Порядок розташування матеріалу зумовлений послідовністю розташування елементів в Періодичній системі елементів. У межах окремих розділів розглядаються елементи однієї з підгруп, аналізуються їхні спільні риси та відмінність, робиться наголос на причинах такої поведінки окремих елементів. У кожному розділі наведено контрольні питання, які можуть бути використані як для самоконтролю, так і для визначення рівня засвоєння матеріалу в аудиторний та позааудиторний час.

Частина І

Розділ 1. Загальна термінологія та визначення

1.1. Головні визначення і класифікація РРЕ, їх розповсюдження в природі

В сучасному розумінні термін ***рідкісні елементи*** взагалі, як і ***рідкісні метали*** зокрема, застосовують для групи хімічних елементів, визначальною рисою яких став час їх залучення людством в обіг для задоволення своїх потреб, тобто видобування та обробка цих елементів історично відбулись значно пізніше, ніж їх більш розповсюджених аналогів – заліза, міді, срібла, золота та ін. При цьому ступінь розповсюдження таких «рідкісних елементів» у літосфері іноді зовсім не менший, ніж звичайних елементів. Наприклад, у земній корі міститься літію, цирконію та ванадію більше, ніж олова, кобальту, свинцю або ртуті, рідкісноземельних металів міститься утричі більше, ніж цинку, у п'ять разів більше, ніж кобальту і у 100 разів більше за молібден, вольфрам і благородні метали. Рідкісні метали майже не зустрічаються в природі у вигляді самородних утворень, а, навпаки, входять до складу мінералів, які досить важко піддаються розкладанню. Вельми поширеною ознакою рідкісних металів є відсутність особистих рудних мінералів та включення у вигляді домішок до складу кристалічних сполук, утворених іншими елементами.

Класифікацію рідкісних і розсіяних елементів можна здійснити за декількома визначальними рисами – електронною будовою, належністю до металів або неметалів (у цих випадках вичерпну інформацію можна одержа-

ти з періодичної системи елементів – ПСЕ), фізичним станом, фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями і т.ін. Найбільш обгрунтованою і розповсюдженою є класифікація РРЕ за ***електронною будовою атомів,*** тобто який з електронних рівнів даного елемента містить електрони найвищого енергетичного рівня: *s*, *p*, *d* або *f* (табл. 1.1). До ***s-елементів*** відносять метали головних підгруп I та II груп періодичної системи елементів (Li, Cs, Rb, Be), до ***p-елементів*** – елементи головних підгруп III–VIII груп ПСЕ (Ga, In, Tl, Ge, Se), до ***d-елементів*** – метали побічних підгруп III–VIII груп, за виключенням лантаноїдів та актиноїдів (Zr, Ti, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Te Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Sc, Y, La), до ***f-елементів*** – лантаніди та актиніди, а інертні гази (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) – до s^2p^6-елементів.

Таблиця 1.1 – Технічна класифікація рідкісних елементів

Клас елементів	Елементи	Атомна будова
Легкі метали	**Li, Cs, Rb, Be**	s^1 та s^2-елементи
Тугоплавкі метали	**Zr, Ti, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Te**	d^2–d^5-елементи
Дорогоцінні метали	**Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au**	d^6–d^9-елементи
Розсіяні елементи	**Ga, In, Tl, Ge, Se**	p^1, p^2, p^4-елементи
Рідкісноземельні елементи	**Sc, Y, La**	d^1-елементи
Лантаніди	**Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu**	$4f^{1–14}$-елементи
Радіонукліди	**U, Ra, Ac, Pu**	*f*-елементи
Інертні гази	**Ne, Ar, Kr, Xe, Rn**	S^2p^6-елементи

Іншою поширеною є класифікація РРЕ, головним чином металів, за їх технічними характеристиками (див. табл. 1.1) – ***легкі, тугоплавкі, дорогоцінні, розсіяні, рідкісноземельні*** (***РЗЕ***)***, лантаніди, радіонукліди*** (до цієї групи металів включають і актиніди), а також ***інертні гази***. В свою чергу, існують і інші, більш детальні способи визначення загальних рис та ознак,

за якими можна групувати окремі елементи цього переліку. Так, наприклад, до складу РЗЕ включають лантаніди, які поділяють на дві підгрупи – церієву, до складу якої включають ***легкі РЗЕ*** (церій, празеодим, неодим, прометій, самарій та європій), та ітрієву, до якої залучають ***важкі РЗЕ*** (гадоліній, тербій, диспрозій, гольмій, ербій, тулій, ітербій, лютецій). Безпосередньо Лантан відносять іноді до церієвої підгрупи, а іноді до ітрієвої. До групи розсіяних елементів віднесено такі, які містяться в мінералах як домішки (Ga, Tl) або їх вміст у земній корі низький (In, Ge, Se). До числа радіоактивних елементів, або радіонуклідів, віднесено ті елементи, ізотопи яких радіоактивні: Tc, Pm, Po і всі елементи з більш високими, ніж у Po, атомними номерами.

Таблиця 1.2 – Усереднений вміст РРЕ у земній корі, %.

Елемент	Вміст	Елемент	Вміст	Елемент	Вміст
Аргон	$4{,}0\cdot10^{-6}$	Ітрій	$2{,}8\cdot10^{-3}$	Радон	$<1\cdot10^{-7}$
Актиній	$<1\cdot10^{-7}$	Криптон	$<1\cdot10^{-7}$	Реній	$1{,}0\cdot10^{-7}$
Берилій	$3{,}8\cdot10^{-4}$	Ксенон	$<1\cdot10^{-7}$	Родій	$1{,}0\cdot10^{-7}$
Ванадій	$1{,}5\cdot10^{-2}$	Лантан	$1{,}8\cdot10^{-3}$	Рубідій	$3{,}1\cdot10^{-2}$
Вольфрам	$6{,}9\cdot10^{-3}$	Літій	$3{,}2\cdot10^{-3}$	Рутеній	$1{,}0\cdot10^{-7}$
Галій	$1{,}9\cdot10^{-3}$	Лютецій	$8{,}0\cdot10^{-5}$	Самарій	$6{,}5\cdot10^{-4}$
Гафній	$1{,}0\cdot10^{-4}$	Молібден	$1{,}5\cdot10^{-3}$	Селен	$9{,}0\cdot10^{-6}$
Гадоліній	$6{,}4\cdot10^{-4}$	Неодим	$3{,}7\cdot10^{-3}$	Скандій	$5{,}1\cdot10^{-4}$
Германій	$1{,}4\cdot10^{-4}$	Неон	$<1\cdot10^{-7}$	Талій	$6{,}0\cdot10^{-5}$
Гольмій	$1{,}2\cdot10^{-4}$	Ніобій	$2{,}0\cdot10^{-3}$	Тантал	$2{,}5\cdot10^{-4}$
Диспрозій	$4{,}5\cdot10^{-4}$	Осмій	$1{,}0\cdot10^{-7}$	Телур	$2{,}0\cdot10^{-7}$
Ербій	$2{,}5\cdot10^{-4}$	Паладій	$1{,}0\cdot10^{-6}$	Тербій	$9{,}0\cdot10^{-5}$
Європій	$1{,}3\cdot10^{-4}$	Платина	$5{,}0\cdot10^{-7}$	Титан	$6{,}0\cdot10^{-1}$
Золото	$5{,}0\cdot10^{-7}$	Плутоній	$<1\cdot10^{-7}$	Тулій	$2{,}0\cdot10^{-5}$
Індій	$2{,}5\cdot10^{-5}$	Празеодим	$9{,}0\cdot10^{-4}$	Цезій	$7{,}0\cdot10^{-4}$
Іридій	$1{,}0\cdot10^{-7}$	Прометій	$<1\cdot10^{-7}$	Церій	$7{,}0\cdot10^{-3}$
Ітербій	$2{,}7\cdot10^{-4}$	Радій	$<1\cdot10^{-7}$	Цирконій	$1{,}7\cdot10^{-2}$
				Уран	$2{,}5\cdot10^{-4}$

Незважаючи на достатню умовність такі класифікаційні ознаки враховують збіжність деяких фізико-хімічних властивостей та методів одер-

жання рідкісних елементів. Імовірно складність, а в ряді випадків – унікальність методів виділення елементів з їх сполук у вигляді, придатному для застосування, створили передумови щодо назви таких елементів. Розповсюдження РРЕ можна оцінити за їх вмістом у земній корі (табл. 1.2), хоча ці відомості стосуються усереднених даних. Наприклад, вміст платини в масових відсотках за даними Кларка оцінюється $1{,}2\cdot10^{-8}$, Ноддак – на рівні $5\cdot10^{-6}$, за Гольдшмідтом – $1\cdot10^{-8}$, а Виноградов оцінює як $5{,}0\cdot10^{-7}$.

Цікаво зазначити, що 99 % маси земної кори становлять 8 елементів (Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум, Кальцій, Натрій, Калій і Магній), тоді як на долю всіх інших елементів випадає менше одного відсотка. В той же час до складу води морів і океанів, що вкривають більш ніж 70 % земної поверхні і містять при цьому лише 3,5 % розчинених твердих речовин, входить майже 50 елементів, 20 з яких належать до групи РРЕ (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Концентрація РРЕ у морській воді, %

Елемент	Концентрація	Елемент	Концентрація
Ванадій	$3{,}0\cdot10^{-8}$	Радій	$< 3{,}0\cdot10^{-14}$
Вольфрам	наявний	Рубідій	$2{,}0\cdot10^{-5}$
Галій	$5{,}0\cdot10^{-8}$	Селен	$4{,}0\cdot10^{-7}$
Германій	наявний	Скандій	$4{,}0\cdot10^{-9}$
Золото	$6{,}0\cdot10^{-10}$	Талій	Наявний в морських організмах
Ітрій	$3{,}0\cdot10^{-8}$	Титан	$1{,}0\cdot10^{-7}$
Лантан	$3{,}0\cdot10^{-8}$	Цезій	$2{,}0\cdot10^{-7}$
Літій	$1{,}0\cdot10^{-5}$	Церій	$4{,}0\cdot10^{-8}$
Молібден	$1{,}0\cdot10^{-7}$	Цирконій	Наявний в морських організмах
Платина	Наявна в морських організмах	Уран	$1{,}5\cdot10^{-8}$–$1{,}6\cdot10^{-7}$

Цікаво, що елементи в табл. 1.2 і табл. 1.3 розташовуються в іншій послідовності, оскільки розчинність сполук у воді інша, ніж у силікатних системах, з яких, головним чином, складається земна кора. Через це кон-

центрація іонів, що внаслідок природного розчинення переходять до складу морської води, суттєво різниться від їх вмісту в земній корі. При цьому багато з рідкісних елементів зустрічаються у донних відкладеннях океанів, що доведено їх присутністю у розроблюваних зараз відкладеннях прадавніх морів. Значна зацікавленість у використанні морської води як сировинної бази для одержання РРЕ, не зважаючи на незначний, навіть порівняно з рудними мінералами, їх вміст, зумовлена принаймні декількома обставинами. По-перше, в цьому випадку відсутня необхідність у такій енерго- та матеріалоємній операції, як розчинення мінералів і переведення цільових продуктів у розчинний стан. По-друге, застосування водного розчину, хоч і розведеного, з технологічної точки зору є найбільш прийнятним для організації промислового виробництва. По-третє, вміст РРЕ в складі морської води майже однаковий у різних океанічних басейнах, що робить технологію їх видобування універсальною. Прикладом такого виробництва може бути економічно доцільне видобування магнію, хоча його вміст у морській воді становить близько 0,13 %, а існують численні рудні родовища з вмістом магнію не нижче за 30 %. Видобувають з води також і ряд інших елементів, зокрема сполуки натрію, йод та бром. Треба зауважити, що іншим джерелом цінних компонентів, таких, наприклад, як селен та германій, можуть стати морські водорості, що селективно накопичують окремі РРЕ в значних кількостях.

Сучасний стан розвитку технологій електролізу розведених розчинів і електродіалізу, хімічних технологій концентрування і розділення водних сумішей, зокрема екстракційних та адсорбційних, застосування досягнень мембранних технологій робить ідею практичної реалізації видобування цінних компонентів з морської води вельми привабливою.

1.2. Сировинна база України щодо рідкісних і розсіяних елементів. Перспективи розвитку галузей виробництва та переробки сполук РРЕ

В поточний час виробництво багатьох рідкісних і розсіяних елементів та матеріалів на їх основі базується на застосуванні як природної сировинної бази нашої країни, так і вторинної сировини. Відомі і широко викорис-

товуються в Україні розвідані запаси природних копалин для виробництва цирконію, літію, титану, золота, радіонуклідів та деяких розсіяних елементів. Так, зокрема, в технологічному циклі виробництва титану «розробка копалин – титанова губка – титанові зливки – прокат» Україна має майже невичерпні запаси сировини та промислові потужності в інших ланцюгах. Наприклад, в більшості геологічних районів Українського щита, Дніпровсько-Донецької та Причерноморської упадин наявні комплексні титан-цирконієві розсипні родовища, а в деяких лужних породах – комплексні магматичні цирконій-рідкіснозем ельні руди. В межах розсипних зон, з яких найбільш продуктивною є Придніпровська, зосереджено головні промислові ***титан-цирконієві родовища***, такі, як найбільше в Україні і СНД Малишевське, Воскресенське, Новомиколаївське, Тарасівське. На базі рудних родовищ було збудовано Іршанський (Житомирська область) гірничо-збагачувальний і Вільногорський (Дніпропетровська область) гірничо-металургійний комбінати, а для одержання титанової губки – Запорізький титано-магнієвий завод. Тільки за 2003 р. продукція цих підприємств становила 595 тис. т титанових руд, з яких іршанські ільменіти становили 203 тис. т, вільногірського рутила та ільменіту – 62 і 191 тис. т, відповідно.

На території України відомі близько 300 ***рудопроявів золота***, орієнтовні запаси якого становлять 3 000 т цього металу. Хоча майже в усіх регіонах країни існують золотоносні родовища, але виділяють три золотоносні провінції: Карпатська, Донецька і Український щит, серед яких найкраще вивчені золоторудні об’єкти Закарпаття. Мужиївське родовище, розвідане і підготовлене до експлуатації ще у 1990 році, містить золотополіметалеві руди, з яких 30 % – саме золоті руди, а 70 % – золотополіметалеві. Мужиївське родовище безпосередньо стикається з Береговським родовищем золотополіметалевих руд аналогічного складу, а в Рахівському районі розташовано родовище Сауляк з незначним запасами, але достатньо простими гірничо-геологічними умовами експлуатації та легкозбагачуваними рудами. Загалом у Карпатській золотоносній провінції виявлено значну кількість золоторудних об’єктів, прогнозні ресурси яких становлять

25 % від прогнозних ресурсів золота України. Найдавнішою золоторудною провінцією є Український щит, в межах якого виявлено близько 650 рудопроявів, точок мінералізації та родовищ золота. Прогнозні ресурси золота і срібла оцінюються як досить значні і складають біля 65 % ресурсів благородних металів України. Детально досліджені і підготовлені до розвідки 5 родовищ: Балка Широка, Сергіївське, Клинці, Юріївське та Травневе. В межах Донбасу виявлено близько 60 об'єктів рудопроявів, прогозні оцінки внеску яких становлять до 10 % за розвіданими запасами золота України.

Іншим прикладом є видобування в промисловому масштабі для потреб різних галузей промисловості одного з інертних газів, що входить до складу атмосферного повітря, – ***аргону***. В той же час левова частка потреб ринку в благородних металах – ***золоті, платині, паладії*** задовольняється за рахунок переробки вторинної сировини – відпрацьованих каталізаторів хімічних і нафтохімічних виробництв, електро- та радіотехнічного брухту, ювелірних виробів. Вторинним джерелами радіонуклідів є матеріали дослідницьких ядерних реакторів та відпрацьоване ядерне паливо, елементи дефектоскопів та іншої контрольно-вимірювальної апаратури промислових підприємств, а також медичних і радіологічних закладів. Враховуючи географічне положення України і її вихід до Чорного і Азовського морів можна сподіватись, що в майбутньому сировинна база виробництва РРЕ суттєво зросте за їх рахунок. Наприклад, відомо, що майже 100 % світового виробництва магнію може здійснюватись за рахунок його видобування з морської води. На рис. 1.1 наведено одну з альтернативних технологічних схем такого виробництва.

Що ж до перспектив використання розвіданих рудних копалин, то необхідно відзначити, що з геологічної точки зору наявність в складі карбонатних порід північно-західної частини Українського щита мідно-молібденової мінералізації є свідченням поліметалічного сульфідного «оруденіння», що підтверджується і галеніт- сфалеритною мінералізацією гранітів Кочерівського розлому. Безсумнівно привертають увагу і ділянки альбітизації вапняно-силікатних роговиків, оскільки з альбітами тісно пов'язаний підвищений вміст рідкісних і розсіяних елементів.

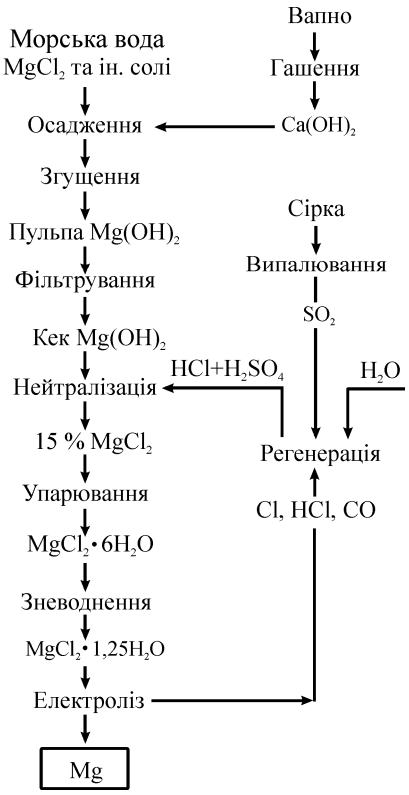


Рис. 1.1. Схема виробництва магнію з морської води

1.3. Науково-технічний, економічний, екологічний та соціальний аспекти виробництва РРЕ і матеріалів на їх основі

Науково-технічний аспект. Інженери-технологи є провідниками складних, наукоємних технологій видобування з руди, збагачення і, врешті решт, одержання високочистих металів, таких, як цирконій, титан, магній, ніобій, тантал, реній, золото та ін. Наукоємними технологіями їх одержання володіють виключно розвинені країни світу. Широкий спектр технологічних процесів при виробництві РРЕ вимагає від інженерно-технічних працівників високого рівня загальнотеоретичної та фахової інженерної підготовки, а тому і засвоєння фундаментальних дисциплін – математики,

фізики, інформатики, циклу хімічних дисциплін – загальної і неорганічної хімії, фізичної, органічної і аналітичної хімії, термодинамічних підстав і кінетичних особливостей перебігу електрохімічних і каталітичних реакцій. Це створює підгрунтя для засвоєння таких навчальних курсів, як процеси і апарати хімічної технології, а також спеціальних технологічних дисциплін, оволодіння значними обсягами знань з обчислювальної техніки та інформаційних технологій. Набуття навичок і умінь застосування ЕОМ у технології рідкісних елементів дозволяє значно швидше розв'язувати практичні завдання на виробництві, моделювати технологічні схеми процесів, застосовувати обчислювальну техніку для керування процесами і розробки АСУ ТП. Розвиток наукових досліджень та втілення технічних і технологічних розробок з хімії та технології РРЕ пов'язані з необхідністю залучення значної кількості знань із суміжних наукових дисциплін та застосуванням класичних і сучасних методів організації виробництва. Підгрунтям цього є міждисциплінарний характер об'єкта досліджень, який апріорі зумовлює плідність інтеграції зусиль фахівців різних напрямків: геології і гірничо-добувної промисловості, матеріалознавства і механіки руйнування, фізичної та електрохімії, радіохімії, фізики твердого тіла і хімії води, математиків-прикладників, спеціалістів з інформаційних технологій і моніторингу, конструкторів, технологів та ін. За такого підходу значно підвищився рівень теоретичних та експериментальних досліджень, інтенсивно формуються нові бази знань і бази даних, інтенсивно розвивається розробка новітніх матеріалів з високим рівнем функціональних властивостей та хімічних сполук високої чистоти, які стимулюють розвиток і нові сфери їх застосування.

Соціальний аспект. Відбитком напрямку взаємодії «виробництво РРЕ – суспільство» є той факт, що зусилля значної кількості сучасних фахівців спрямовані на розв'язання питань, пов'язаних з реалізацією технологічного ланцюга: видобуток сировини – виробництво РРЕ та їх сполук – очищення до необхідного рівня – виготовлення товарної продукції. До реалізації цього ланцюга залучаються працівники гірничо-збагачувальних

комбінатів, технологи і конструктори, металурги і матеріалознавці, економісти і екологи, менеджери та багато інших. Саме тому інформація про новітні досягнення в цій галузі не зосереджується в єдиному науково-технічному центрі, хоч і є достатньо структурованою. Актуальною залишається побудова єдиної системи пошуку оптимальних технічних рішень.

За таких обставин необхідно, щоб кожен інженер під час фахової підготовки одержав відповідний рівень знань і навичок у цій галузі, необхідний для розв'язання завдань, які виникають при розробці і впровадженні новітніх технологій з залученням новітніх матеріалів, та був здатним прогнозувати їх взаємодію. Тому розвиток науково-технічного прогресу зумовлює необхідність безперервного навчання, поновлення і розширення відповідних баз даних і знань, застосування нових інформаційних технологій.

Об'єктом особливої уваги суспільства протягом останніх десятиріч є одна з груп РРЕ, навіть не найбільша за обсягом, яку складають радіонукліди. Впродовж XX сторіччя людство познайомилось з такими прізвищами, як Кюрі і Оппенгеймер, Фермі і Курчатов, Гейнзенберг і Флеров, Борн і Сахаров, Теллер і Доллежаль, йому стали відомі листи Ейнштейна і Жоліо-Кюрі, трагічні дати 6 і 9 серпня 1945 р. Якщо протягом тисячоліть людству була відома лише золота лихоманка, то наприкінці XX сторіччя воно познайомилось з лихоманкою урановою, яка за своїми рушійними і руйнівними силами далеко обігнала попередню. Чим для людства буде енергія атома – невичерпним джерелом, як альтернатива невідновлюваним запасам органічного палива (торф, вугілля, нафта, природний газ), чи купіллю зла – залежить від науковців, в долонях яких доля людства.

Економічний аспект виробництва і застосування РРЕ обумовлений їх залученням до технологічних процесів створення надзвичайно широкого спектра матеріалів і виробів, які є основою матеріалофонду на сучасному етапі розвитку цивілізації. Наразі практично неможливо знайти галузь промислового виробництва, існування якої тією чи іншою мірою не було б пов'язаним, а іноді навіть обумовленим, із застосуванням РРЕ: як конструкційним або легуючим матеріалом, основою ювелірних прикрас або каталітичним матеріалом, барвником або інгібітором корозії, тепловиділяючим

або термозахисним матеріалом, основою оптичних пристроїв та магнітних матеріалів сучасного рівня. Внаслідок цього розвиток новітніх технологій, особливо Hi-Tech, вимагає невпинного зростання обсягів виробництва РРЕ та матеріалів на їх основі, що приводить до перерозподілу фінансових інвестиційних потоків, зумовлює попит та цінову політику на сировину і товарні вироби, сприяє розвитку наукових досліджень у цій галузі і їх фінансуванню.

Екологічний аспект. Надзвичайно широкий вплив технологій РРЕ на стан довкілля зумовлений рядом обставин. З одного боку, негативними наслідками діяльності гірничо-добувних та збагачувальних підприємств, що призводять до утворення териконів з відвалами породи і так званих хвостів, які зовсім не асоціюються з мальовничими ландшафтами, а їх розмивання призводить до засмічення довкілля токсичними речовинами і сполуками.

З другого – забруднення навколишнього середовища внаслідок аварій обладнання на хімічних та металургійних підприємствах, продуктопроводах, АЕС та інших об'єктах з переробки, збагачення і виробництва РРЕ призводить до тяжких наслідків. Враховуючи зростання потужності виробництв, цілком імовірними і прогнозованими є ситуації з залповими викидами продуктів, особливо токсичних, що спричиняють екологічні збурення в межах цілих регіонів. Такі ситуації поодинокі, тому їх причини та наслідки ретельно аналізують для запобігання в майбутньому. Існує і проблема розсіювання продуктів корозії матеріалів на основі РРЕ в ареалі мешкання і техногенного впливу людини та оцінка їх дії на загальний стан і функціонування людства. Так, відомо, що підвищення вмісту елементів, зокрема у воді, шкідливе для здоров'я людини: надлишкова кількість Молібдену порушує метаболізм Ca^{2+} і PO_4^{3-}, що спричиняють зниження міцності кісток – остеопорози; Талій є відомим вельми токсичним елементом, що пригнічує активність ферментів, які містять тіогрупи –SH, і навіть незначні кількості сполук Tl^{+} призводять до випадіння волосся; сполуки Берилію також токсичні і сприяють розвитку бериліозу і берилієвого рахіту;

радіоактивний ізотоп ^{90}Sr викликає променеву хворобу; встановлений недавній епізод отруєння у Лондоні сполуками Полонію російського дисидента Литвиненка, в минулому співробітника спецслужб, навіть став приводом міжнародного розслідування.

В той же час матеріали на основі РРЕ є головними складовими каталітично-активних перетворювачів для знешкодження рідких та газоподібних токсичних викидів промислових підприємств, засобів автотранспорту та енергетики.

1.4. Головні галузі застосування РРЕ та матеріалів на їх основі

Металургія і машинобудування. Конструкційні і легуючі матеріали в новітніх технологіях виробництва прецизійних (надтвердих і надміцних, жароміцних і жаростійких, корозійностійких) і аморфних сплавів (так званих «металевих стекол») з надзвичайною хімічною стійкістю для створення авіаційної, космічної і медицинської техніки, а також виробів хімічного машинобудування – реакторів, ємнісної апаратури та іншого обладнання, сучасних транспортних систем, сплавів-накопичувачів водню, вакуумна техніка, інертні атмосфери для технологічних операцій зварювання матеріалів і напилення покриттів.

Екологія. Створення нового покоління каталітично-активних матеріалів для нафтопереробної, хімічної та харчової промисловості, а також автотранспортних засобів і захисту довкілля від токсичних техногенних викидів.

Радіотехніка і мікроелектроніка. Матеріали для створення елементної бази електро- і радіотехнічних пристроїв, постійні магніти з унікальними характеристиками, засоби радіолокації і навігаційні пристрої, фото- і сенсорні елементи.

Атомна техніка і ядерна енергетика. Створення енергетичного обладнання (реакторні матеріали, ядерне паливо, трубопоровідні транспортні системи) і автономних джерел живлення, дослідницькі і енергетичні реактори, радіохімічні методи досліджень і моніторингу.

Побутова техніка. Розробка нових систем енергоживлення для слабкострумової побутової електро- та радіотехніки (радіо, телебачення, компь'ютерна і офісна техніка, стаціонарні і мобільні засоби зв'язку), випуск оптики високої роздільної здатності (фото- і відеознімання, освітлювальні і оптоелектронні пристрої, високотехнологічне приладобудування), високоякісні дзеркала.

Джерела струму і енергетика. Застосування рідкісних і розсіяних елементів в новітніх хімічних джерелах струму, накопичувачах енергії, паливних елементах і суперконденсаторах. Виготовлення літій-іонних акумуляторів, стартерних акумуляторів підвищеної ємності з мікролегованих сплавів, перетворювачів сонячної енергії і промислових геліоустановок для розвитку альтернативної екологічно безпечної енергетики, а також створення високотемпературних надпровідників.

Медицина і фармакологія. Рентгенівська і інша діагностична апаратура, матеріали для виготовлення імплантантів і протезування, ефективні засоби знезараження, фармакопейні препарати різноманітного призначення з вмістом нанокластерів і мікроелементів, біологічно-активні домішки, радіологічні засоби лікування.

Хімічні технології. Широкий спектр каталітично-активних матеріалів і їх носіїв для керування перебігом реакцій хімічного і нафтохімічного синтезу, барвники і пігменти, спеціальні кераміка і скло, функціональні покриття, металеві і металоксидні електродні матеріали.

Ювелірна промисловість і банківська справа. Виготовлення ювелірних прикрас і державних нагород, а також нумізматичних серій, банківських металів, засобів довготермінового накопичення капіталу.

Такий далеко не повний перелік не вичерпує всіх галузей науки і техніки, в яких широко застосовуються рідкісні і розсіяні елементи для створення унікальних матеріалів і високотехнологічних виробів.

1.5. Вимоги до чистоти вихідних та кінцевих речовин

Хімічна активність більшості рідкісних металів стала причиною складності їх одержання в чистому стані, але саме чистота є необхідною

передумовою для застосування багатьох з них. Велику увагу в технології РРЕ цілком природно приділяють збагаченню сировини, до того ж значна кількість рідкісних елементів в природі утворюють одне з одним складні агрегації, обумовлені подібністю фізико-хімічних, кристалохімічних та інших властивостей, тому така комплексність сировини і необхідність наступної сепарації і виділення окремих компонентів складають одну з характерних ознак хімії та технології РРЕ і їх головних проблем. В кожному з випадків, зважаючи на вищенаведені галузі застосування матеріалів на основі РРЕ, обов'язковою стадією є синтез чистих сполук, розділення сумішей і відокремлення рідкісного металу від супутніх домішок. Так, наприклад, виключна чутливість напівпровідникових матеріалів, а ще більшою мірою – надпровідникових, до слідових кількостей домішок тягне за собою низку технологічних і економічних наслідків, тому однією з найважливіших є проблема створення особливо чистих речовин. До останнього часу властивості матеріалів, окремих фаз і речовин оцінювали при наявності домішок на рівні концентрацій близько до 10^{-2} % (тобто при вмісті основної речовини 99,99 %), вважаючи їх доволі чистими і цілком придатними для наукових і практичних завдань. За цих умов цілком достатньою була класифікація чистоти речовин за такою схемою: технічні продукти з вмістом домішок ≥ 1 %, чисті (ч.), чисті для аналізу (ч.д.а.) та хімічно чисті (х.ч.). Але промисловість ядерної енергетики вже в 40-х роках минулого сторіччя висунула завдання щодо створення матеріалів, наприклад, таких, що мали значний перетин захвату нейтронів (типу Бору), вміст домішок у яких не перевищував би 10^{-5}–10^{-6} % . Наступним кроком стали завдання галузі виробництва напівпровідникових матеріалів, зокрема германію, які вимагали довести вміст домішок в ряді випадків до 10^{-6}–10^{-8} %. Так, наприклад, у технологічному процесі виробництва товарного оксиду германію, призначеного для одержання полікристалічного матеріалу, останній повинен містити домішок, мас. %, не більше: As і Fe – $7\cdot10^{-6}$, Al – $5\cdot10^{-6}$, Si – $7\cdot10^{-5}$, Ga і Cu по $5\cdot10^{-7}$. Виходячи з таких вимог до особливо чистих матеріалів в 1965 році в СРСР було введено класифікацію речовин особливого ступеня чистоти ОСЧ, кількісні характеристики яких враховували

кількість контрольованих домішок та їх сумарний вміст. Так, наприклад, ОСЧ 11–5 означає, що особливо чисту речовину контролюють за 11 мікродомішками (число, яке стоїть на першому місці), загальний вміст яких не перевищує 10^{-5} % (число на другій позиції відповідає показнику відємного ступеня вмісту домішок у масових відсотках). Для напівпровідникових матеріалів було встановлено окремі класи чистоти (табл. 1.4), які і прийнято за стандарт.

Однак при цьому треба прийняти до уваги, що характеристика чистоти за ***вмістом основного компонента*** доцільна загалом тільки до 99,99 %, тому можливості прямого визначення вмісту основних компонентів речовини обмежуються класами А1 та А2. Класи чистоти В3–В6 та С7–С10 характеризують чистоту тільки за ***вмістом домішок, що визначаються.***

Таким чином, якщо сума всіх домішкових елементів становить 10^{-6} %, то вміст основного компонента становить (100–10^{-6}) %, однак визначити всі елементи періодичної системи неможливо. Саме цьому в технічних вимогах обмежуються визначенням вмісту 10–20 елементів, з урахуванням того факту, що підвищення чистоти речовини на 1 ступінь підвищує ціну матеріала в 10–100 разів!

Таблиця 1.4 – Класи чистоти особливо чистих речовин та напівпровідників

Клас чистоти	Вміст основного компонента, %		Вміст домішок, що визначаються, %
	Реальний	Умовний*	
А1	99,0 –99,9		1– 0,1
А2	99,9 –99,99		10^{-1}–10^{-2}
В3		(99,99 –99,999)	10^{-2}–10^{-3}
В4		(99,$9_2$9 –99,$9_3$9)	10^{-3}–10^{-4}
В5		(99,$9_3$9 –99,$9_4$9)	10^{-4}–10^{-5}
В6		(99,$9_4$9 –99,$9_5$9)	10^{-5}–10^{-6}
С7		(99,$9_5$9 –99,$9_6$9)	10^{-6}–10^{-7}
С8		(99,$9_6$9 –99,$9_7$9)	10^{-7}–10^{-8}
С9		(99,$9_7$9 –99,$9_8$9)	10^{-8}–10^{-9}
С10		(99,$9_8$9 –99,$9_9$9)	10^{-9}–10^{-10}

*Примітка. Замість x знаків 9 скорочено записують 9_x, наприклад 99,$9_5$9 означає 99,999999.

Наприклад, в Росії основним джерелом рідкісноземельних елементів є ***лопарит,*** який видобувають шахтним методом, що збільшує його собівартість в порівнянні з дешевими китайськими концентратами, а різниця у витратах в $ 300–400 на кожну тонну концентрату (з розрахунку на оксиди) вже достатня для того, щоб отримання кінцевих оксидів індивідуальних РЗЕ виявилося нерентабельним. З цієї причини рідкісноземельний концентрат розглядають як комплексну сировину, що містить декілька продуктів, і ділять її на окремі концентрати, залежно від вимог, методами хімічного осадження або екстракції. Потім переробляють концентрати з виділенням одного елемента, але необхідної чистоти. Екстракційна технологія веде до накопичення елемента, що виділяється, на певній частині ступенів екстракційного каскаду, який може містити до 60–70 ступенів. Така установка придатна для виділення будь-якого елемента і забезпечує отримання індивідуальних РЗЕ чистотою від 99 до 99,9999 % за змістом основної речовини.

Для кількісного опису вмісту мікродомішок у матеріалах особливо високої чистоти іноді використовують і такі берозмірні одиниці виміру, як ***ppm*** – кількість частин на мільйон (part per million), а також кількість частин на мільярд – ***ppb*** (part per billion), що відповідає в масових одиницях 10^{-4} % та 10^{-7} %, відповідно.

Контрольні запитання

1. Які елементи відносять до групи рідкісних і розсіяних?
2. За якими системотвірними ознаками можна класифікувати рідкісні і розсіяні елементи?
3. Наведіть склад груп РРЕ за найпоширенішими ознаками.
4. Порівняйте вміст РРЕ в земній корі і морській воді, поясніть відмінність кількісних показників і порядок розташування окремих елементів.
5. Які рудопрояви рідкісних і розсіяних елементів в Україні вам відомі?
6. У чому полягають економічний і соціальний аспекти виробництва РРЕ та матеріалів на їх основі?
7. Які системи класифікації чистоти матеріалів на основі РРЕ вам відомі?

Розділ 2. Хемометрія рідкісних та розсіяних елементів і їх сполук

Значна кількість та різноманітність реакцій і технологічних процесів за участю РРЕ, що мають місце на окремих стадіях переробки та збагачення сировини, одержання сполук і виробництва металів, а також їх очищення до необхідного рівня зумовлюють неохідність кількісного опису таких перетворень. Не існує принципової відміни між описом хімічних реакцій за участю РРЕ та інших елементів, можливо, за винятком радіохімічних реакцій, перебіг яких має свою специфіку. Більш суттєвим є той факт, що при недостатньому загальному рівні висвітлення питань хімії і технології РРЕ у вітчизняній науково-технічній літературі переважну більшість видань було надруковано протягом досить значного проміжку часу, а це обумовило розмаїття символів, визначень і термінів, що використовуються для позначення однакових величин. Це створило підстави для непорозуміння і плутанини, до того ж останніми роками було запропоновано і впроваджено у виробництво новітні технологічні процеси та введено в обіг **нову номенклатуру хімічних речовин**, що зумовило необхідність надати систему одиниць, застосованих символів та визначень у сучасній редакції, підпорядкованій вимогам хімічної метрології ***(хемометрії*** або ***хемометрики***). Ще однією обставиною, яка зумовлює необхідність попереднього розгляду означеного кола питань, є широке застосування інформаційних технологій для накопичення, статистичного аналізу та інтерпретації хіміко-аналітичних даних, тому використання комп'ютерних програм або професійно-орієнтованих прикладних пакетів висуває вимоги щодо уніфікації символів для позначення фізичних величин та їх розмірностей.

2.1. Системо твірні ознаки хімічніх перетворень за участю РРЕ

Сукупність хімічних речовин, присутніх у тому чи іншому фазовому стані і відокремлених від оточуючого середовища гіпотетичною оболонкою, називають ***хімічною системою***. Виділяють ***системи ізольовані*** – в яких оболонка є непроникною, і тому відсутній обмін речовиною і енергією з довкіллям, ***закриті*** – які обмінюються енергією і ***відкриті***, в яких вільно відбувається обмін речовиною і енергією. Речовини, що утворюють хімічну систему, називають ***хімічними компонентами,*** відповідно до чого системи поділяють на одно- або багатокомпонентні. Хімічна система може бути описана рівняннями реакцій, що відбивають перебіг перетворень. Як відомо, ***хімічний елемент*** – це сукупність атомів з однаковим зарядом ядра, які за рахунок взаємодії можуть утворювати ***прості речовини*** (однорідні атоми) або ***хімічні сполуки***, ***розчини одного в одному*** та ***механічну суміш*** простих речовин (різнорідні атоми). Залежно від властивостей системи речовина може знаходитись в одному з агрегатних станів – твердому, рідкому, газоподібному або плазмовому. Хімічні системи можуть бути ***гомогенними*** – тобто фізично однорідними, навіть якщо вони неоднорідні в хімічному відношенні, а при наявності більше ніж однієї фази – ***гетерогенними. Фазою*** називають сукупність усіх гомогенних частин системи, відокремлених від інших частин (інших фаз) поверхнею розділу.

Об'єктами досліджень в хімії рідкісних і розсіяних елементів є закономірності процесів, реакцій та окремих стадій, що перебігають в гомогенних або гетерогенних хімічних системах за їх участю (***ХСРРЕ***) і створюють підгрунтя ***керованих перетворень*** у технології виробництва цільових матеріалів на основі РРЕ. Такі перетворення відбуваються під впливом різних за природою рушійних сил, але їх перебіг можна візуалізувати, як і у випадку корозійних процесів, сукупністю відповідних підмножин (рис. 2.1), в яких РРЕ – рідкісний або розсіяний елемент, РС – реакційне середовище, ЗВ – зовнішні впливи.

Схема перетворень у **ХСРРЕ** містить як окремі елементи, так і області їх перетину (1–4), що відповідають випадку модельних реакцій (1); перетворенню сполук РРЕ під впливом зовнішніх чинників – електричних,

механічних, термічних, радіаційних та інших полів (2); зміні параметрів стану реакційного середовища (3). Підмножині саме керованих фізико-хімічних перетворень під дією ЗВ відповідає перетин усіх трьох елементів системи (4). Зазначимо, що елементарні акти перетворень, транспортування вихідних речовини і кінцевих продуктів, вторинні реакції, утворення зародків і руйнування кристалічної структури, термічні, електрохімічні, радіохімічні та інші процеси можуть бути реалізовані у РС будь-якого агрегатного стану, тому існує потреба детального аналізу газо-, твердо- та рідкофазових реакцій. З огляду на практичні аспекти застосування **ХСРРЕ** можна дійти висновку, що найбільша кількість гомогенних і гетерогенних реакцій або відбувається у рідкій фазі, або пов'язана з переводом сполук до складу ***рідкофазових реакційних середовищ*** – розчинів (водних, неводних, змішаних) та розтопів (сольових, оксидних, молекулярних речовин, металів).

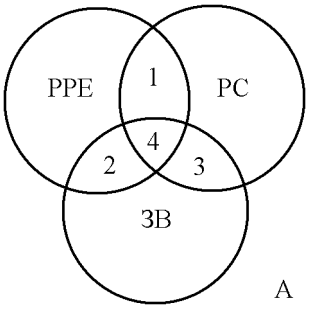


Рис. 2.1. Схема перебігу керованих перетворень у **ХСРРЕ**: А – гіпотетична оболонка; РРЕ – рідкісний або розсіяний елемент; РС – реакційне середовище; ЗВ – зовнішні впливи

Головні визначення, що застосовуються для опису реакцій у рідкофазових середовищах, розглянемо на прикладі водних розчинів. Візьмемо до уваги існування виключень або особливостей, притаманних тим чи іншим хімічним компонентам **ХСРРЕ,** які вирізняють їх із загальних схем перет-

ворень, але насамперед зосередимо увагу на типових властивостях і закономірностях.

2.2. Електролітична дисоціація

За результатами взаємодії речовини з розчинником розрізняють молекулярні та іонні розчини. У ***молекулярних*** – розчинені речовини подрібнені до молекул, тому такі розчини не проводять електричний струм. В ***іонних*** – розчинена речовина знаходиться у вигляді заряджених частинок – ***іонів***, внаслідок чого такі розчини здатні проводити електричний струм і називаються ***розчинами електролітів*** або електролітами, на відміну від молекулярних розчинів, які називають ***розчинами неелектролітів***. До електролітів належать розчини кислот, лугів, солей. Вода є головним розчинником для переважної більшості речовин і з термодинамічної точки зору достатньо стійка сполука – стандартна енергія Гіббса утворення рідкої води при 298 К дорівнює –237,23 кДж/моль. Вода здатна до часткової дисоціації на іони водню і гідроксиду, що є передумовою реакцій гідролізу, залежно від складу **ХСРРЕ** може поводитись як кислота або як основа, тобто є амфотерною.

Розпад молекул речовини на іони під час розчинення або розтоплення називають ***електролітичною дисоціацією***. При дисоціації загальна кількість позитивних зарядів катіонів (Kt^{n+}) дорівнює кількості негативних зарядів аніонів (A^{m-}), тому розчин в цілому залишається електронейтральним:

$$Kt_mA_n = mKt^{n+} + nA^- \qquad (2.1)$$

Згідно з теорією електролітичної дисоціації перехід іонів з кристалічної гратки в розчин відбувається внаслідок їх взаємодії з полярними молекулами розчинника з утворенням сольватованих іонів. Легко дисоціюють молекули з іонним або ковалентним полярним типом зв'язку, а малополярні і неполярні – слабко.

З точки зору електролітичної дисоціації ***кислотами*** є електроліти, що утворюють при дисоціації гідроген-іони:

$$HCl \leftrightarrows H^+ + Cl^-$$

Всі властивості кислот визначаються наявністю цього іона – утворення солі в реакціях нейтралізації, взаємодія з металами, кислий смак та ін.

Основами називають електроліти, які дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів (OH^-):

$$KOH \leftrightarrows K^+ + OH^-$$

У випадку ***амфотерних основ*** можлива дисоціація двох типів:

$$Zn(OH)_2 \leftrightarrows Zn^{2+} + 2OH^- \text{ (за типом основ)},$$

$$Zn(OH)_2 \leftrightarrows 2H^+ + (ZnO_2)^{2-} \text{(за типом кислот)}.$$

Солі дисоціюють на іони металу і кислотного залишку:

$$CuSO_4 \leftrightarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Кількісними характеристиками процесу електролітичної дисоціації є ***ступінь*** (α) та ***константа дисоціації*** ($K_Д$).

Ступінь дисоціації дорівнює відношенню кількості молекул, які розпалися на іони (N_i), до загальної кількості молекул розчиненої речовини (N):

$$\alpha = \frac{N_i}{N}, \qquad (2.2)$$

Значення α залежить від природи електроліту, його концентрації та температури. За величиною α всі електроліти поділяють на сильні ($\alpha \to 1$) та слабкі ($\alpha << 1$). Сильні електроліти практично повністю дисоціюють, але, незважаючи на це, величини α значно менші за одиницю внаслідок процесу асоціації іонів.

Слабкі електроліти дисоціюють лише частково, і в розчині встановлюється динамічна рівновага між недисоційованими молекулами та іонами. Дисоціацію слабкого електроліту, як будь-який рівноважний процес, можна охарактеризувати константою рівноваги, яку в цьому випадку нази-

вають ***константою дисоціації***. Для реакції (2.1) константа дисоціації визначається рівнянням

$$K_{\text{Д}} = \frac{\tilde{n}^{m}_{\text{Kt}^{n+}} \tilde{n}^{n}_{\text{A}^{m-}}}{\tilde{n}_{\text{Kt}_m\text{A}_n}}. \qquad (2.3)$$

Чим більше константа дисоціації, тим сильнішим є електроліт. Усі розчинні солі належать до сильних електролітів.

З урахуванням α концентрація іонів у розчині c_i визначається як

$$c_{\text{i}} = \alpha \cdot c, \qquad (2.4)$$

де c – молярна концентрація електроліту, моль/л.

Константа і ступінь дисоціації пов'язані між собою:

$$K_{\text{Д}} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \qquad (2.5)$$

Оскільки для слабких електролітів $\alpha << 1$, то $K_{\text{Д}} \approx \alpha^2 c$, тобто ступінь дисоціації можна розрахувати як

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{Д}}}{c}}. \qquad (2.6)$$

Співвідношення (2.6) відоме як ***закон розведення Оствальда*** і відбиває залежність ступеня дисоціації від концентрації розчину електроліту: з розведенням слабкого електроліту ступінь його дисоціації зростає.

Наведені залежності мають чинність по відношенню до ***ідеальних*** розчинів, тобто таких, у яких відсутня взаємодія між частинками. При переході до ***реальних*** розчинів форма рівнянь залишається незмінною, але визначальним параметрам надається інший сенс – замість концентрації речовин застосовують їх активність. ***Активність*** частинок (a_i) відбиває наявність сил взаємодії і визначається як добуток концентрації на деякий множник f_i – так званий ***коефіцієнт активності***

$$a_i = c_i f_i, \qquad (2.7)$$

який віддзеркалює поправку на міжчастинкову взаємодію і характеризує роботу щодо перенесення іона з ідеального розчину в реальний.

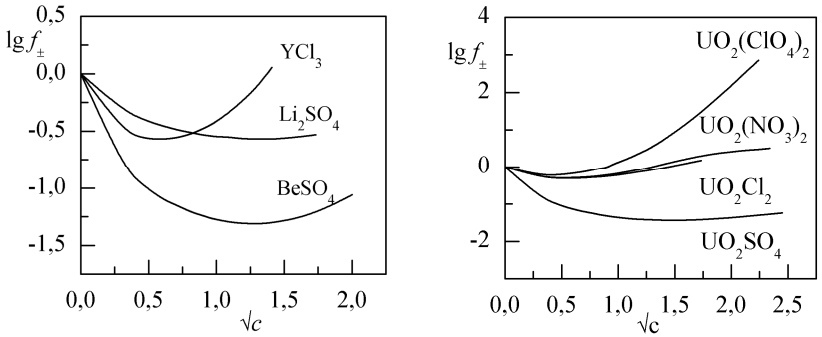
Коефіцієнти активності залежать від концентрації окремих іонів, їх зарядів, а також і загальної концентрації розчину. Для урахування такого зв'язку застосовують ***середній коефіцієнт активності*** (тобто коефіцієнт активності солі $f_{\pm}$) та ***іонну силу розчину*** *I*

$$I = 1/2\sum_{i=1}^{n} c_i z_i^2 \tag{2.8}$$

де c_i – концентрація *i*-го іона; z_i – його заряд. У розведених розчинах сильних електролітів існує лінійна залежність

$$\lg f_{\pm} = -k\sqrt{I}, \tag{2.9}$$

яка із зростанням концентрації порушується. Приклади типових залежностей наведені на рис. 2.2.



а *б*

Рис. 2.2. Концентраційні залежності середнього коефіцієнта активності солей різнозарядних катіонів (*а*) та солей уранілу (*б*)

2.3. Іонний добуток води. Водневий показник середовища

Вода є слабким електролітом, дисоціацію якого умовно можна надати рівнянням:

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

Відповідно до (2.3) та (2.7) константа дисоціації води

$$K_{Д,H_2O} = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad (2.10)$$

у стандартних умовах за експериментальними даними дорівнює $1{,}8 \cdot 10^{-16}$.

Константа дисоціації води досить мала, тому молярну концентрацію a_{H_2O} можна вважати постійною, що дорівнює $1000 / 18 = 55{,}55$ моль/л. Отже, з (2.10) виливає

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{Д,H_2O} \cdot a_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}55 \approx 10^{-14}.$$

Добуток $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ для розведених розчинів електролітів є сталою, яку називають ***іонним добутком води*** K_w:

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \qquad (2.11)$$

Кількісною характеристикою кислотності розчинів є так званий ***водневий показник*** (pH):

$$pH = -\lg a_{H^+} \qquad (2.12)$$

Оскільки у нейтральному середовищі $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$ моль/л, то з (2.12) витікає, що $pH = 7$. Відповідно у кислому середовищі $a_{H^+} > 10^{-7}$ моль/л і $pH < 7$, а у лужному $a_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л, тому $pH > 7$.

2.4. Гідроліз солей

При розчиненні солей кислотно-основна рівновага у розчині може зсуватися внаслідок взаємодії солі з водою. Таку взаємодію, що призводить до зміни кислотності середовища, називають ***гідролізом***.

Гідролізу зазнають солі, що утворені за участі аніонів слабких кислот

$$A^{m-} + H_2O \leftrightarrows HA^{1-m} + OH^- \qquad (2.13)$$

або катіонів слабких основ

$$Kt^{n+} + H_2O \leftrightarrows KtOH^{n-1} + H^+ \qquad (2.14)$$

Солі, які є похідними сильних кислот і основ, не гідролізують, оскільки їх іони не взаємодіють з водою, а отже, і не змінюють іонну рівновагу (концентрацію OH^- або H^+-іонів). Саме цьому розчини таких солей, як KCl, KNO_3, Na_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$ нейтральні, їх водневий показник дорівнює 7.

Проаналізуємо основні випадки гідролізу солей.

2.4.1. Солі, що утворені катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти, гідролізують з утворенням слабкої основи (якщо ця сіль однокислотної основи) або основної солі та вивільненням гідроген-катіонів або гідроксонію (H_3O^+), що зумовлює кислу реакцію їх розчинів (pH < 7). Гідроліз відбувається відповідно до рівнянь

$$NH_4Cl \leftrightarrows NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+$$

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

$$NH_4Cl + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

Подібно, проте ступінчасто, гідролізують солі, утворені багатокислотними слабкими основами. При цьому гідроліз солі відбувається переважно за першим ступенем:

$$CuCl_2 \leftrightarrows Cu^{2+} + 2Cl^-$$

$$Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrows CuOH^+ + H^+ \text{(перший ступінь)}$$

$$Cu^{2+} + 2Cl^- + H_2O \leftrightarrows CuOH^+ + 2Cl^- + H^+$$

Наведені приклади відображають найпоширеніші випадки, оскільки більшість гідроксидів металів, зокрема багатовалентних, є слабкими основами.

2.4.2. Солі, утворені аніоном слабкої кислоти і катіоном сильної основи (KCN, CH_3COOK, K_2CO_3, Na_2S), гідролізують з утворенням слабкої

кислоти (якщо ця сіль одноосновної кислоти) або кислої солі та вивільненням OH^--іонів, тому їх розчини мають лужну реакцію (pH > 7). Наприклад,

$$KCN \leftrightarrows K^+ + CN^-$$

$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$$

$$K^+ + CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + K^+ + OH^-$$

Солі багатоосновних кислот гідролізують ступінчасто, при цьому гідроліз відбувається переважно за першим ступенем

$$K_2CO_3 \leftrightarrows 2K^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCO_3 + OH^- \text{ (перший ступінь)}$$

$$2K^+ + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows K^+ + HCO_3^- + K^+ + OH^-$$

2.4.3. Гідроліз солей, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою, відбувається досить повно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані речовини. Багато солей цього типу гідролізують необоротно (CaC_2, NH_4CH_3COO, $(NH_4)_2S$). Розчин солі внаслідок її гідролізу може бути нейтральним, слабко лужним або слабко кислим залежно від співвідношення констант дисоціації слабких електролітів. Наприклад, хоч амоній ацетат і гідролізується за схемою

$$CH_3COONH_4 \leftrightarrows CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

проте його розчин має pH ≈ 7, оскільки константи дисоціації CH_3COOH і NH_4OH практично однакові.

Прикладом повного гідролізу солі є взаємодія алюміній сульфіду з водою

$$Al_2S_3 + 6H_2O \leftrightarrows 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Кількісними характеристиками процесу гідролізу є константа та ступінь гідролізу. ***Константа гідролізу*** ($K_Г$) солі, що утворена аніоном слабкої кислоти (HA) та катіоном сильної основи, дорівнює

$$K_{\text{Г}} = \frac{c_{\text{ОН}^-} \cdot c_{\text{НА}}}{c_{\text{А}^-}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{ОА}}}, \tag{2.15}$$

де $K_{\text{НА}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти, а для солі, що утворена катіоном слабкої основи МОН та аніоном сильної кислоти,

$$K_{\text{Г}} = \frac{c_{\text{Н}^+} \cdot c_{\text{МОН}}}{c_{\text{М}^+}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{ООО}}}, \tag{2.16}$$

де $K_{\text{МОН}}$ – константа дисоціації слабкої основи.

Ступінь гідролізу (h) – частка молекул солі, що гідролізується, зв'язана з константою гідролізу рівнянням

$$K_{\text{Г}} = \frac{h^2 \cdot c}{1-h}, \tag{2.17}$$

де c – концентрація солі, моль/л.

У більшості випадків $h << 1$, отже, $K_{\text{Г}} = h^2 c$, внаслідок чого

$$h = \sqrt{K_{\text{Г}} / c}. \tag{2.18}$$

Рівняння (2.18) свідчить, що при розведенні розчину солі ступінь її гідролізу зростає. Така ж сама зміна h спостерігається і при підвищенні температури. Звернемо увагу на той цікавий факт, що рівняння (2.17) та (2.18) за формою аналогічні до (2.5) і (2.6) відповідно, оскільки відбивають зміну іонних рівноваг у водних розчинах під дією електролітичної дисоціації та гідролізу, тобто процесів, схожих за фізичною сутністю.

На підставі цих рівнянь можна обчислювати pH середовища у розчинах солей, що гідролізують, оскільки концентрація іонів H^+ або OH^- дорівнює

$$c(\text{OH}^-) = h \cdot c \text{ або } c(\text{H}^+) = h \cdot c. \tag{2.19}$$

2.5. Добуток розчинності

Однією з умов перебігу реакцій обміну у розчинах електролітів є утворення слабких електролітів або важкорозчинних сполук. У насичено-

му розчині такої речовини (Kt_mA_n) між твердою та рідкою фазами встановлюється динамічна рівновага:

$$(Kt_mA_n)_T \leftrightarrows mKt^{n+} + nA^{m-},$$

якщо розчин є сильно розведеним і містить тільки іони Kt^{n+} та A^{m-}. Константу рівноваги цього процесу обчислюють за рівнянням:

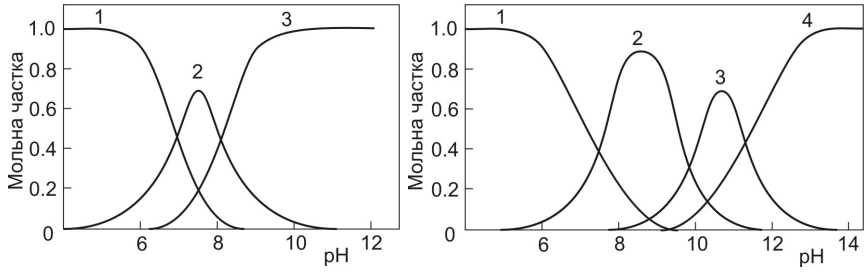
$$K = \frac{c^m_{Kt^{n+}} c^n_{A^{m-}}}{c_{Kt_mA_n}}, \qquad (2.20)$$

де $c_{Kt^{n+}}$, $c_{A^{n-}}$ – рівноважні молярні концентрації іонів в розчині; $c_{Kt_mA_n}$ – рівноважна молярна концентрація важкорозчинної речовини Kt_mA_n в рівновазі з її кристалічною фазою $(Kt_mA_n)_T$, яка дорівнює $c_{Kt_mA_n} = \rho / M$ (ρ – густина, M – молярна маса Kt_mA_n) і є сталою величиною. Тому константа рівноваги визначається тільки добутком концентрацій відповідних іонів в розчині і має назву добутку розчинності (**ДР**):

$$c^m_{Kt^{n+}} c^n_{A^{m-}} = ÄÐ. \qquad (2.21)$$

Добуток розчинності є порівняльною характеристикою розчинності речовин: більшим значенням ДР відповідає вища розчинність речовини при даній температурі. ДР є також критерієм випадіння осаду речовини або, навпаки, його розчинення: якщо $c^m_{Kt^{n+}} c^n_{A^{m-}} > ÄÐ$, то у пересиченому розчині утворюється осад, а при $c^m_{Kt^{n+}} c^n_{A^{m-}} < ÄÐ$ осад розчиняється у ненасиченому розчині. Вказані співвідношення між ДР та розчинністю стосуються тільки бінарних систем речовина-розчинник при відсутності інших джерел даних катіона та аніона. Присутність у розчині принаймні одного з іонів, що входять до складу важкорозчинної речовини, зменшує її розчинність.

Так наведені на рис. 2.3 приклади розподілу окремих іонних форм сполук Fe (II) та Pb (II) свідчать про наявність гідратованих іонів лише у кислих середовищах, тоді як при зростанні pH розчинними можуть бути лише гідроксокомплекси цих металів.



а *б*

Рис. 2.3. Діаграма розподілу іонних форм сполук залежно від pH розчинів: *а* – $Fe^{2+}{\cdot}mH_2O$ (*1*), $[FeOH]^+$ (*2*), $Fe(OH)_2$ (*3*); *б* – $Pb^{2+}{\cdot}mH_2O$ (*1*), $[PbOH]^+$ (*2*), $Pb(OH)_2$ (*3*), $[Pb(OH)_3]^-$ (*4*)

Утворення важкорозчинних сполук іонами багатьох металів в присутності гідроксид-іонів

$$M^{z+}{\cdot}mH_2O + nOH^- \rightarrow M(OH)_n + mH_2O \qquad (2.22)$$

перебігає в таких розчинах, pH яких перевищує **pH *початку осадження*** гідроксидів металів (табл. 2.1) і завершується при досягненні **pH *повного осадження***. Такі відомості дозволяють передбачити імовірний склад розчинів та їх стабільність залежно від pH.

2.6. Комплексні сполуки

Ще одним наслідком взаємодії у розчинах є утворення більш складних сполук, які отримали назву ***координаційних*** або ***комплексних.*** Вони здебільшого утворюються при розчиненні важкорозчинної сполуки у надлишку електроліту:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Комплексні сполуки складаються з ***внутрішньої***, або координаційної ($[Zn(OH)_4]^{2-}$), та ***зовнішньої*** (Na^+) ***сфер.***

Таблиця 2.1 – Параметри осадження гідроксидів металів

Гідроксид	pH початку осадження ($c_{M^{z+}} = 10^{-2}$ моль/л)	pH повного осадження ($c_{M^{z+}} \le 10^{-5}$ моль/л)
$Sn(OH)_2$	2,1	4,7
$Al(OH)_3$	4,0	5,2
$Cr(OH)_3$	4,9	6,8
$ZrO(OH)_2$	2,25	3,75
$Be(OH)_2$	6,2	8,8
$Fe(OH)_2$	7,5	9,7
$Co(OH)_2$	7,6	9,2
$Ni(OH)_2$	7,7	9,5
$Cd(OH)_2$	8,2	9,7
$Mn(OH)_2$	8,8	10,4
$Mg(OH)_2$	10,4	12,4
$TiO(OH)_2$	0,5	2,0

Міцно зв'язані частинки внутрішньої сфери утворюють комплексний іон або комплекс, який здатний самостійно існувати в розчині або розтопі. У формулах комплекс записують у квадратних дужках: $[KtL_n]$.

Внутрішня сфера складається з ***центрального атома – комплексоутворювача*** **(Kt)**, яким найчастіше є позитивно заряджений іон або атом елемента, що належить до *d*- або *p*- родини. Комплексоутворювач координує навколо себе ***ліганди*** **(L)** – протилежно заряджені іони (Cl^-, Br^-, I^-, OH^-) або нейтральні молекули (H_2O, NH_3, CO). Кількість лігандів визначається ***координаційним числом*** **(*n*)**, значення якого приблизно удвічі більше, ніж ступіньокиснення комплексоутворювача. З іншого боку, у складі деяких лігандів можуть міститися декілька атомів, схильних до координації з комплексоутворювачем. Ця ознака носить назву ***дентатність***, за якою видяляють моно- та полідентатні (хелатні) комплекси. Заряд комплексних іонів дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів: $[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$, $[Cu^{2+}(NH_3)_4]^{2+}$.

За знаком електричного заряду розрізняють комплекси нейтральні $[Ni(CO)_4]$, які не мають зовнішньої сфери, катіонні – $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ та

аніонні – $[Sn(OH)_4]^{2-}$, у зовнішній сфері яких містяться іони, протилежні за знаком заряду комплексного іона.

У розчині або розтопі комплексні сполуки дисоціюють повністю на зовнішню та внутрішню сфери ($\alpha = 1$), тобто поводять себе як сильні електроліти:

$$Na_2[Zn(OH)_4] \leftrightarrows 2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Комплексний іон при цьому являє собою єдине ціле і дисоціацію за таким типом називають ***первинною***. Якщо комплексний іон дисоціює за типом слабких електролітів ($\alpha << 1$):

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrows Zn^{2+} + 4OH^-,$$

ця реакція характеризується рівновагою між комплексом, центральним атомом та лігандами і такий розпад комплексного іона називають ***вторинною дисоціацією***. Кількісною характеристикою цього процесу є ***константа нестійкості***:

$$K_{\text{í åñò}} = \frac{\tilde{n}_{Zn^{2+}} c^4_{OH^-}}{c_{[Zn(OH)_4]^{2-}}}, \qquad (2.23)$$

яка є мірою стійкості комплексу: меншим значенням $K_{нест}$ відповідає більш стійкий комплекс. Іншою, не менш вживаною, кількісною характеристикою комплексів є зворотна до константи нестійкості величина – ***константа утворення*** (***константа стійкості***) комплексів. У загальному вигляді реакцію комплексоутворення (без урахування зарядів) запишемо як

$$M + nL \leftrightarrows ML_n. \qquad (2.24)$$

Константа рівноваги (2.24) у відповідності до закону діючих мас характеризує термодинамічну стійкість комплексів. Константи, що характеризують залучення окремих частинок ліганда до складу комплексу, називають ***ступінчастими*** і позначають символом K_i, де індекс відповідає номеру ступеня дисоціації:

$$M + L \leftrightarrows ML, \quad K_1 = c_{ML} / c_M c_L, \tag{2.25}$$

$$ML + L \leftrightarrows ML_2, K_2 = c_{ML_2} / c_{ML} c_L \tag{2.26}$$

……

$$ML_{n-1} + L \leftrightarrows ML_n, K_n = c_{ML_n} / c_{ML_{n-1}} c_L, \tag{2.27}$$

а у випадку одночасного приєднання декількох частинок – ***загальними константами стійкості***, що позначають як β:

$$M + L \leftrightarrows ML, \beta_1 = c_{ML} / (c_M c_L) = K_1, \tag{2.28}$$

$$M + 2L \leftrightarrows ML_2, \beta_2 = c_{ML_2} / (c_M)(c_L)^2 = K_1 K_2, \tag{2.29}$$

...…

$$M + nL \leftrightarrows ML_n, \beta_n = c_{ML_n} / (c_M)(c_L)^n = K_1 K_2 \ldots K_n, \tag{2.30}$$

Загальні константи стійкості дорівнюють добутку послідовних ступінчастих констант, а їх логарифми – сумі логарифмів відповідних послідовних констант. Прикладом досить міцних полідентатних комплексів можна вважати етилендиамінтетраацетатні (ЕДТА) комплекси РРЕ (табл. 2.2), утворені катіоном РРЕ та аніоном чотирьохосновної кислоти H_4Y.

2.7. Розподіл речовини між окремими фазами

Велика кількість хімічних перетворень у технологічних середовищах **ХСРРЕ** відбувається в присутності численних компонентів, що значно ускладнює перебіг технологічних процесів, а інколи отримання цільових продуктів стає майже неможливим. У таких випадках необхідним є попереднє розділення або відокремлення компонентів за рахунок розподілення речовини між двома незмішуваними фазами (***екстракція***) або обміну іонів між двома фазами в статичних умовах (***іонний обмін***).

Таблиця 2.2 – Константи стійкості комплексів металів з ЕДТА при 293 К та іонній силі $I = 0,1$

Катіон	Комплекс	lg K
Ga^{3+}	GaY^{-}	20,25
In^{3+}	InY^{-}	24,95
Sc^{3+}	ScY^{-}	23,1
Y^{3+}	YY^{-}	18,09
ZrO^{2+}	ZrY	19,9
HfO^{2+}	HfY	19,2
V^{3+}	VY^{-}	25,9
VO^{2+}	VOY^{2-}	18,77
La^{3+}	LaY^{-}	15,9
Ce^{3+}	CeY^{-}	15,98
Eu^{3+}	EuY^{-}	17,35
Gd^{3+}	GdY^{-}	17,37
Yb^{3+}	YbY^{-}	19,51
TiO^{2+}	TiY	21,3
Th^{4+}	ThY	23,3

Екстракція – перехід речовини в розчин L″ з іншої рідкої або твердої фази L′, а підгрунтям для теоретичного опису розподілу речовини між двома фазами є наступний вираз константи міжфазової рівноваги (розподіл Нернста):

$$K = c''/ c', \tag{2.31}$$

де K – константа Нернста розподілу речовини між фазами L′ та L″, c' та c''– концентрації (більш строго – активності) речовини у фазах L′ та L″ відповідно.

Для детального опису процесів екстракції застосовують коефіцієнт екстракції та коефіцієнт розділення. ***Коефіцієнт екстракції*** E – відношення кількостей речовини, що екстрагують, в обох фазах

$$E = (c'' \, V'') / (c'V') = m'' / m', \tag{2.32}$$

де індекси ′ та ″ належать до фаз L′ та L″ відповідно.

Коефіцієнт розділення $T_{A,B}$ двох речовин А та В являє собою відношення їх коефіцієнтів екстракції

$$T_{A,B} = E_A / E_B = K_A / K_B > 1. \quad (2.33)$$

Чим більше коефіцієнт розділення, тим краще розділяються речовини А та В. Іноді одноразова екстракція є недостатньою для забезпечення повноти добування речовини, в такому разі застосовують багаторазову екстракцію. При використанні органічних розчинників для екстракції речовин в іонній формі, зокрема з водних розчинів, необхідно перетворити їх в незаряджені гідрофобні сполуки. Щодо іонів РРЕ, то для цього застосовують реакції комплексоутворення, особливо доцільним є застосування хелатотвірних лігандів, які посідають всі координаційні місця іона метала та нейтралізують його заряд. При цьому утворюються незаряджені хелати або внутрішньокомплексні сполуки, приклади деяких з них наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Екстракційні системи для розділення металів

Іони, що екстрагують	Екстрагент	Розчинник
Pd^{2+}, Ni^{2+}	диметилгліоксим	хлороформ
Zr (IV), Ti (IV)	трибутилфосфат	трибутилфосфат
Рідкісноземельні елементи	ди-2-етилгексилфосфатна кислота	н-гептан
Mg^{2+}, Th (IV), Fe^{3+}	8-оксихінолін	хлороформ
Mn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}	дифенілтіокарбазон (дитизон)	карбону тетрахлорид

Процеси ***іонного обміну*** відбуваються як при застосуванні рідких іонообмінників у процесах екстракції речовин, так і у випадку твердих іонообмінників. Тверді іонообмінники – зазвичай макромолекули каркасної будови, до складу яких входять іоногенні групи. Серед останніх виділяють катіонообмінні групи: $–SO_3H$, –COOH, –OH; аніонообмінні: $–N(CH_3)_3$, $–N^+R_3$, а також амфотерні, наприклад $–N(CH_2–COOH)_2$.

Для кількісного опису іонного обміну в статичних умовах розглянемо рівновагу між катіонами в розчині B^+ (наприклад, Pd^{2+}), які обмінюються на катіони A^+ (наприклад, H^+), що входять до складу іоннобмінниика $(A^+)_s$, за реакцією

$$(A^+)_s + B^+ \leftrightarrows (B^+)_s + A^+ \qquad (2.34)$$

Константа рівноваги іонного обміну K_{A^+, B^+} в такому випадку має назву ***коефіцієнта селективності*** і визначається за рівнянням

$$K_{A^+, B^+} = c_{A^+} c_{(B^+)_s} / c_{(A^+)_s} c_{B^+} . \qquad (2.35)$$

Контрольні запитання

1. Які завдання вирішує хемометрія РРЕ та матеріалів на їх основі ?

2. Надайте визначення головних системотвірних понять хімічних систем за участі РРЕ.

3. Надайте характеристику перетворень, які матимуть місце в областях перетину окремих підмножин узагальненої моделі хімічних систем за участі РРЕ.

4. Надайте головні системотвірні визначення, що застосовують у теорії електролітичної дисоціації.

5. Наведіть кількісні співвідношення між головними параметрами, що описують електролітичну дисоціацію.

6. З якою метою для характеристики розчинів застосовують такий кількісний показник, як pH? Відповідь обгрунтуйте.

7. Поясніть сенс такого явища, як гідроліз, і наведіть типові випадки гідролізу солей.

8. З якою метою для характеристики розчинів застосовують такий кількісний показник, як добуток розчинності? Відповідь обгрунтуйте.

9. Наведіть приклади застосування ДР для прогнозування перебігу реакцій у хімічних системах за участі РРЕ.

10. Надайте визначення головних термінів, що застосовують в теорії комплексоутворення, та наведіть їх кількісні характеристики.

11. Які фізико-хімічні процеси застосують для розділення або відокремлення компонентів хімічних систем за участі РРЕ?

Розділ 3. Поверхневі явища і електрохімічні процеси

3.1. Адсорбція та утворення подвійного електричного шару

У дисперсній системі, що складається з двох або більшої кількості фаз, важливу роль відіграють явища на поверхні їх поділу. На відміну від глибинних шарів дія сил притягання між частинками в будь-якому поверхневому шарі цілком не скомпенсована, внаслідок чого на поверхні поділу утворюється надлишковий запас енергії. Зниження цієї поверхневої енергії відбувається за рахунок перебігу самодовільних процесів, які приводять контактуючі фази до стану термодинамічної рівноваги. Одним із таких процесів є адсорбція.

Адсорбція речовини в широкому розумінні означає зміну її концентрації на поверхні поділу фаз c_S у порівнянні з об'ємом розчину c_0. Підвищенню поверхневої концентрації відповідає позитивна адсорбція, зниженню – негативна (десорбція), приклади яких наведено на рис. 3.1.

Залежно від характеру взаємодії розрізняють ***фізичну*** та ***хімічну*** адсорбцію або ***хемосорбцію.*** У першому випадку частинки поверхневого шару зв'язані відносно слабкими електростатичними силами, тоді як при хемосорбції – більш міцними, зумовленими хімічною взаємодією, що призводить до утворення хімічних сполук на межі поділу.

Поверхневі явища мають місце на межі поділу будь-яких фаз, але найяскравіше їх прояви спостерігаються у випадку контакту метал/електроліт. Систему, що складається з металу або іншого електронного провідника у контакті з розчином (розтопом) електроліту, називають ***елек-***

тродом, а алгебричну суму стрибків потенціалів (роботу з перенесення електрона) у кожній з фаз та на межі поділу – ***електродним потенціалом***.

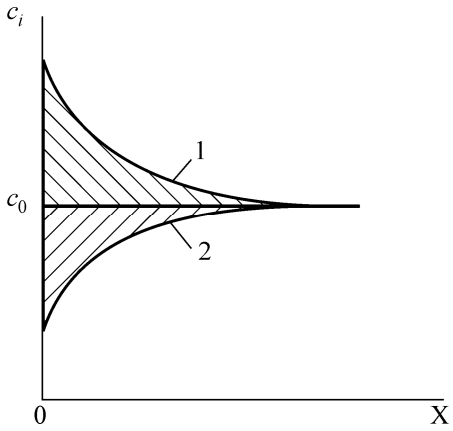


Рис. 3.1. Розподіл концентрації *i*-го компонента розчину як функція відстані до поверхні електрода при позитивній (*1*) та негативній (*2*) адсорбції

Оскільки в кристалічній гратці металу і розчині електроліту містяться заряджені частинки, то через межу поділу фаз відбувається перенесення заряду та речовини до встановлення рівноваги. Заряди контактуючих фаз набувають протилежних значень, і на поверхні поділу фаз виникає ***подвійний електричний шар*** **(ПЕШ**), подібний до електричного конденсатора з товщиною δ, порівняною з розмірами молекул. У найпростішому випадку ПЕШ (рис. 3.2, *а*) можна розглядати як дві паралельні площини зарядів на відстані δ, одна з яких збігається з межею метал / електроліт, а інша – з центрами зарядів частинок у розчині. Таку будову ПЕШ називають конденсованою, його товщина приблизно відповідає атомному радіусу іонів $\delta \sim R_i$, а локалізований в її межах стрибок електродного потенціалу має лінійний характер розподілу (рис. 3.2, *б*).

За сучасними уявленнями, будова ПЕШ складніша, зокрема, та її частина, що знаходиться в розчині, містить 3 складові (рис. 3.3). Найближча до поверхні електрода площина $x = x_1$ (внутрішня площина Гельмгольця) утворюється поверхнево-активними, тобто схильними до хемосорбції, де-

гідратованими іонами або молекулами розчинника, наступна $x = x_2$ (зовнішня площина Гельмгольця) – являє собою межу, до якої без перешкод можуть наближатися іони з розчину, а далі ($x > x_2$) розташована дифузна (розмита) частина ПЕШ. Наслідком такої структури подвійного електричного шару є інший, відмінний від конденсованого, характер розподілу напруженості електричного поля і, як наслідок, – електродного потенціалу (рис. 3.3).

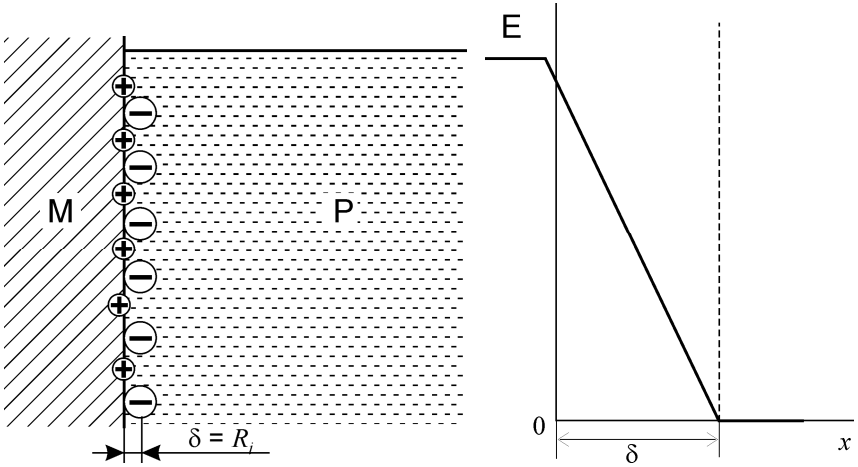


Рис. 3.2. Структура конденсованого подвійного електричного шару (*а*) та розподіл потенціалу по його товщині (*б*)

3.2. Стандартний та рівноважний електродні потенціали

Електродний потенціал є однією з фундаментальних характеристик електродів, яка значною мірою зумовлює напрямок і швидкість реакцій, що перебігають на їх поверхні. Величина електродного потенціалу віддзеркалює окисно-відновні властивості компонентів системи метал / електроліт: з підвищенням електродного потенціалу посилюється окисна, а із зниженням – відновна здатність речовин. Отже, система з більшим значенням електродного потенціалу містить сполуку, що є окисником у відношенні до компонентів системи з меншим значенням потенціалу.

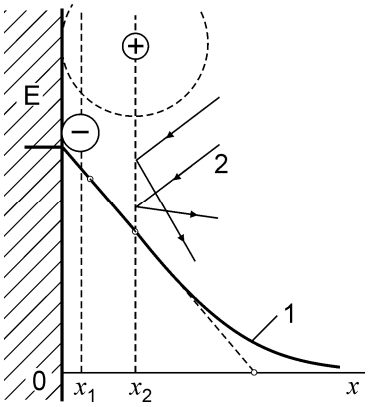


Рис. 3.3. Будова подвійного електричного шару та розподіл потенціалу:
x_1 і x_2 – внутрішня і зовнішня площини Гельмгольця відповідно;
1 – розподіл потенціалу в ПЕШ; *2* – напрямок руху іонів дифузного шару

Для будь-якої рівноважної окисно-відновної реакції, що відбувається на електроді

$$\mathrm{Ox} + ze = \mathrm{Red},$$

існує певне значення електродного потенціалу, що відповідає стандартним умовам ($p = 101{,}325$ кПа, $T = 298$ К, активність іонів у розчині 1 моль/л). Такий потенціал називають ***стандартним електродним потенціалом*** **(E°).**

В умовах, що відрізняються від стандартних, значення ***рівноважного електродного потенціалу***, визначають за ***рівнянням Нернста***:

$$E_{\mathrm{Ox/Red}} = E^\circ_{\mathrm{Ox/Red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}}, \qquad (3.1)$$

де z – кількість електронів, що беруть участь у реакції; R – універсальна газова стала; T – термодинамічна температура; F – число Фарадея; a_{Ox} – активність окисненої форми речовини; a_{Red} – активність відновленої форми речовини.

Для металевого електрода, зануреного у розчин своїх іонів ($\mathrm{M}^{z+}|\mathrm{M}$), на поверхні якого перебігає оборотна реакція

$$M^{z+} + ze \leftrightarrows M$$

рівноважний потенціал (3.1) при об'єднанні фізичних сталих та з урахуванням $a_M = 1$ (оскільки ця речовина знаходиться у стандартному стані) для $T = 298$ К розраховують за рівнянням

$$E_{M^{z+}/M} = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}. \qquad (3.2)$$

Такі електроди, оборотні за катіоном, називають ***електродами першого роду***. Якщо у розчині електроліту присутні комплексні сполуки металу загального вигляду $[ML_x]^{z-x}$ (де L – ліганд), то концентрація іонів M^{z+} визначається із значення константи нестійкості комплексного іона ($K_{нест}$) (2.23), а рівноважний потенціал електрода дорівнює

$$E_{M^{z+}/M} = E^{\circ}_{ML_x^{z-x}} + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}} \qquad (3.3)$$

де $E^{\circ}_{ML_x^{z-1}} = E^{\circ}_{M^{z+}/M} - \frac{0,059}{z} \lg K_{íåñò}$.

Електроди другого роду складаються з металу, поверхня якого вкрита важкорозчинною сполукою цього металу, зануреного у розчин, що містить аніони цієї сполуки (M, $M_xA_z \mid A^{x-}$). Якщо на поверхні такого електрода перебігає оборотна реакція

$$M_x A_{z(т)} + ze \leftrightarrows xM_{(т)} + A^{x-}$$

його рівноважний потенціал ($E_{M_xA_z/M,A^{x-}}$) з урахуванням (3.1) визначають як

$$E_{M_xA_z/M,A^{x-}} = E^{\circ}_{M_xA_z/M,A^{x-}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{M_xA_z}}{a_M^x a_{A^{x-}}^z}, \qquad (3.4)$$

де $E^{\circ}_{M_xA_z/M,A^{x-}}$ – стандартний потенціал електрода; $a_{M_xA_z}$ та a_M – активності важкорозчинної сполуки та металу відповідно, які дорівнюють одиниці; $a_{A^{x-}}$ – активність аніона в розчині, моль/л.

З (3.4) можна отримати залежність між стандартними потенціалами електродів першого та другого роду на основі одного металу

$$E^{\circ}_{M_xA_z/M,A^{x-}} = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0,059}{z}\lg \text{ДР}(M_xA_z), \qquad (3.5)$$

де $\text{ДР}(M_xA_z)$ – добуток розчинності важкорозчинної сполуки. Це рівняння використовують для визначення добутків розчинності різних сполук.

Зокрема, потенціал металевого електрода, поверхня якого вкрита нерозчинною плівкою оксиду ($OH^-|M_xO_y$, M) або гідроксиду ($OH^-|M(OH)_z$, M) та перебігають реакції

$$M(OH)_z + ze = M + zOH^-$$

$$M_xO_y + ze + yH_2O = xM + 2yOH^-$$

визначають за рівняннями

$$\text{Å}_{\text{ì }\delta O_y/xM} = E^{\circ}_{\text{ì }\delta O_y/xM} - 0,059\,\text{pH}, \qquad (3.6)$$

$$E_{\text{ì }(OH)_z/M} = E^{\circ}_{\text{ì }(OH)_z/M} - 0,059\,\text{pH}, \qquad (3.7)$$

де $E^{\circ}_{M_xO_y/xM}$ та $E^{\circ}_{M(OH)_z/M}$ – стандартні потенціали оксидного та гідроксидного електродів відповідно.

Абсолютне значення електродного потенціалу визначити неможливо, тому його вимірюють відносно електрода порівняння, тобто такого електрода, який має стале значення потенціалу ($E_{\text{пр}}$). Характеристики найбільш поширених у практиці електродів (напівелементів) наведені у табл. 3.1. Для визначення потенціалу електрода (E_x) складають електричне коло (рис. 3.4), що містить досліджуваний електрод, електрод порівняння, електролітичний ключ, потенціометр (вольтметр), та вимірюють різницю потенціалів ΔE, з використанням якої розраховують E_x:

$$E_x = E_{\text{пр}} \pm \Delta E, \qquad (3.8)$$

де знак «+» відповідає випадкам, коли електрод порівняння має потенціал більш негативний, ніж досліджуваний електрод, а знак «–» означає, що потенціал електрода порівняння більш позитивний, ніж досліджуваного.

Таблиця 3.1 – Електроди порівняння для водних середовищ

Назва	Потенціалвизначальна реакція	Напівелемент	$E°$, В
Водневий	$2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2$	$Pt \mid H_2 \mid H^+$	0
Меркуроксидний	$HgO + H_2O + 2e \leftrightarrows Hg + 2OH^-$	$Hg \mid HgO \mid OH^-$	0,098
Аргентумхлоридний	$AgCl + e \leftrightarrows Ag + Cl^-$	$Ag \mid AgCl \mid Cl^-$	0,222
Каломельний	$Hg_2Cl_2 + 2e \leftrightarrows 2Hg + 2Cl^-$	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid Cl^-$	0,268
Меркуросульфатний	$Hg_2SO_4 + 2e \leftrightarrows 2Hg + SO_4^{2-}$	$Hg \mid Hg_2SO_4 \mid SO_4^{2-}$	0,614

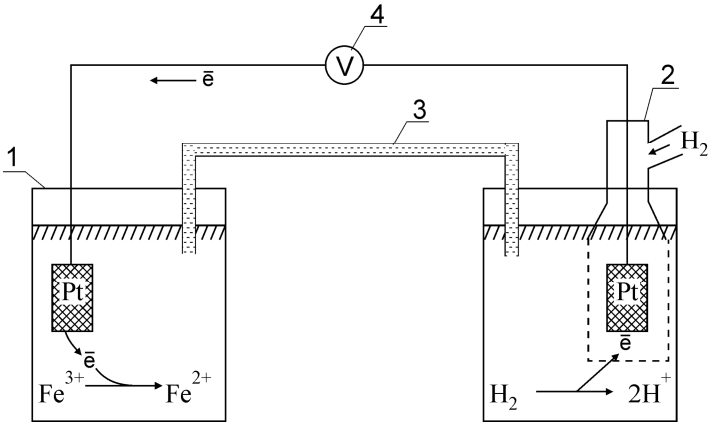


Рис. 3.4. Схема для вимірювання електродного потенціалу:
1 – досліджуваний електрод; *2* – електрод порівняння;
3 – електролітичний ключ; *4* – вольтметр

В основі роботи ***водневого електрода*** (рис. 3.5) лежить рівноважна реакція

$$2H_3O^+ + 2e \leftrightarrows H_2 + 2H_2O$$

яка перебігає на поверхні платинованого платинового електрода, зануреного у розчин кислоти, через який перепускають газоподібний водень. Такий

електрод можна надати схемою $Pt \mid H_2 \mid H^+$, і у випадку, коли реакція перебігає за стандартних умов ($a_{H^+} = 1$ моль/л, $p = 101{,}325$ кПа, $T = 298$ К), вважають, що його потенціал дорівнює нулю ($E^\circ_{H^+/H_2} = 0$), тому цю величину застосовують як основу для побудови так званої умовної або водневої шкали потенціалів.

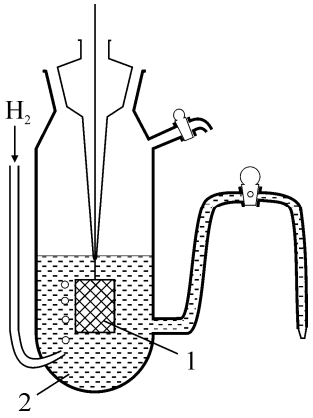


Рис. 3.5. Схема водневого електроду:
1 – пластина з платинованої платини; *2* – розчин сульфатної кислоти

Для водневого електрода рівняння Нернста має вигляд

$$\text{Å}_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} + 0{,}059 \lg a_{H^+} - 0{,}0295 \lg p_{H_2} \qquad (3.9)$$

З урахуванням $E^\circ_{H^+/H_2} = 0$ та за умов, що $p(H_2) = 1$, отримаємо

$$\text{Å}_{H^+/H_2} = -0{,}059\text{pH} \qquad (3.10)$$

Таким чином, залежно від кислотності розчину потенціал водневого електрода буде становити:

$$\text{pH} = 0\ E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ В},$$

$$\text{pH} = 7\ E^\circ_{H^+/H_2} = -0{,}42 \text{ В},$$

$$\text{pH} = 14\ E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0{,}84\ \text{В}.$$

За своєю природою електрохімічні процеси є окисно-відновними і в більшості випадків відбуваються на межі поділу контактуючих фаз – електронного та іонного провідників. Електронним провідником (провідником першого роду) є метали та напівпровідники з електронною провідністю, іонним провідником (провідником другого роду) – розчини або розплави електролітів.

3.3. Електрохімічні системи

Електрохімічна система – це коло, що складається з послідовно з'єднаних провідників першого і другого роду, в якому відбувається перетворення хімічної та електричної форм енергії. Таким чином, будь-яка електрохімічна система складається з трьох основних частин:

- електроліту, що містить речовини – учасники окисно-відновних реакцій та забезпечує перебіг електричного струму за рахунок потоку іонів;
- електродів, що контактують з електролітом та забезпечують обмін електронами з учасниками реакцій, а також передачу електронів у зовнішнє коло;
- металевого провідника (зовнішнього кола), що з'єднує електроди та забезпечує перебіг струму між ними.

В електрохімічній системі проходження електричного струму пов'язане не тільки з хімічними перетвореннями, а й зі зміною її електричних характеристик, насамперед електродних потенціалів порівняно з вихідними їх значеннями за відсутності струму. При цьому принципово розрізняють два типи електрохімічних систем. Системи, в яких внаслідок самодовільного перебігу електрохімічних реакцій при замиканні зовнішнього кола виникає електричний струм, носять назву ***гальванічний елемент*** або ***акумулятор***, реалізуються у ***хімічних джерелах струму*** **(ХДС)**. Такі ж мікро- або макросистеми виникають на поверхні металів у процесі їх корозії. Інший тип становлять системи, в яких під впливом електричного струму від зовнішнього джерела на електродах перебігають окисно-

відновні реакції, що не є самодовільними за стандартних умов. Такі системи називають ***електролізерами*** (***електрохімічними реакторами***) або ***гальванічними ваннами*** та застосовують для нанесення гальванічних покрить, виробництва різноманітних неорганічних та органічних речовин. Розглянемо роботу таких систем докладніше.

3.3.1. Хімічні джерела струму

Для виникнення електричного струму внаслідок перебігу окисно-відновної реакції необхідним є:

- просторове відокремлення реакцій окиснення та відновлення;
- наявність межі поділу фаз електронний провідник / іонний провідник.

ХДС складається з двох напівелементів (рис. 3.6, *а*), у кожному з яких перебігає напівреакція окиснення або відновлення (***електродна реакція***). Електрод, на якому відбувається окиснення, називають ***анодом***, а електрод, на якому має місце відновлення, – ***катодом***:

$$\text{А: } \mathrm{M}_1^0 - ne = \mathrm{M}_1^{n+}$$

$$\text{К: } \mathrm{M}_2^{m+} + me = \mathrm{M}_2^0$$

Відомо, що для самодовільних реакцій зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (ΔG) є величиною негативною, яка пов'язана з різницею потенціалів (ΔE) анода ($E_\text{а}$) та катода ($E_\text{к}$) співвідношенням:

$$\Delta G = -zF\Delta E, \tag{3.11}$$

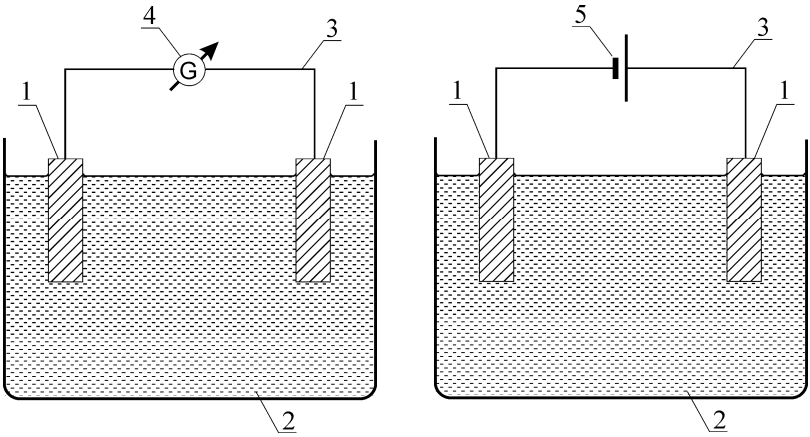
де

$$\Delta E = E_\text{к} - E_\text{а}, \tag{3.12}$$

тобто ΔE є завжди величиною позитивною, а потенціал катода завжди перевищує потенціал анода ($E_\text{к} > E_\text{а}$). Отже, причиною виникнення та перебігу електричного струму у ХДС є різниця рівноважних електродних потенціалів, яку називають ***електрорушійною силою*** (ЕРС). Вона є основною кількісною характеристикою роботи ХДС. У загальному випадку схему ХДС подають як

$$(-)\ \mathrm{M_1}\,|\,\mathrm{M_1^{n+}}\,\|\,\mathrm{M_2^{m+}}\,|\,\mathrm{M_2}\ (+),$$

де одна вертикальна риска відбиває межу поділу фаз електронний провідник/іонний провідник, а дві вертикальні – межу між електролітами. Оскільки анод має менше значення потенціалу, він є негативним, а катод – позитивним полюсом ХДС.



а *б*

Рис. 3.6. Принципова схема електрохімічної системи: *а* – хімічне джерело струму; *б* – електрохімічний реактор; *1* – електрод; *2* – електроліт; *3* – зовнішнє коло; *4* – гальванометр; *5* – джерело постійного струму

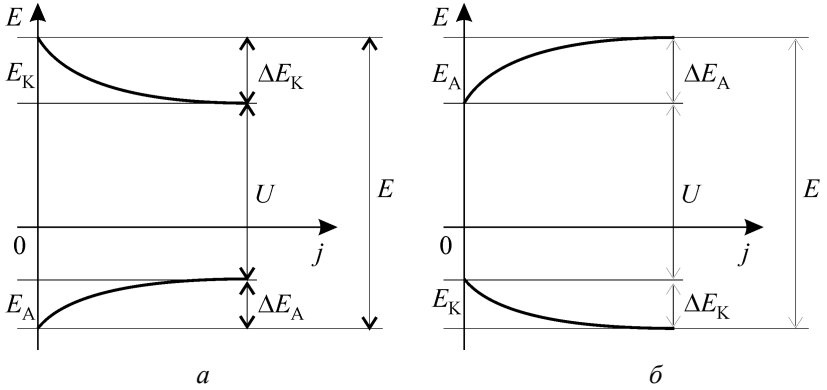
Якщо два електроди, виготовлені з одного металу, занурити у розчини, що містять катіони цього металу різної концентрації, то утворюється ***концентраційний гальванічний елемент***. Електрод, занурений у розведений розчин (c_1), згідно з рівнянням Нернста, має більш негативний потенціал (E_1), а електрод у концентрованому розчині (c_2) набуває позитивнішого потенціалу (E_2), отже, схема концентраційного гальванічного елемента

$$(-)\mathrm{M}\,|\,\mathrm{M^{z+}}\,\|\,\mathrm{M^{z+}}\,|\,\mathrm{M}\ (+)$$
$$c_1 < c_2$$

ЕРС такого елемента (без урахування дифузійного потенціалу) визначається тільки концентрацією (або активністю) іонів металу в розчинах:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

У процесі роботи ХДС відбувається зсув потенціалів електродів від їх початкових значень. Це явище має назву ***електродної поляризації***. Однією з причин різниці між оборотною ЕРС і робочою напругою у такій системі є витрати енергії на подолання електричного опору електроліту та електродів усередині самого елемента. Таку складову загального балансу напруги називають ***омічною складовою*** $E_{ом}$. Серед інших чинників, що викликають поляризацію електродів, – необхідність подолання потенціального бар'єру для перенесення заряду, руйнування (або побудови) кристалічних граток окремих фаз, усунення гальмувань на шляху дифузійного перенесення електродно-активних речовин або продуктів реакції. Якщо причиною поляризації є сповільнена дифузія іонів у приелектродний простір або з нього, то таку поляризацію називають ***дифузійною*** або ***концентраційною***. Інколи сповільненою стадією може бути електронний перехід на межі поділу метал / електроліт (***активаційна поляризація*****).** Внаслідок поляризації потенціал анода стає більш позитивним, а катода – негативним. Таким чином, розрядна напруга на ХДС при його роботі (U) завжди менша за ЕРС (рис. 3.7, *а*).



а *б*

Рис. 3.7. Схема поляризації електродів електрохімічної системи:
а – хімічного джерела струму; *б* – електрохімічного реактора

3.3.2. Електрохімічні реактори

В електрохімічних системах другого типу відбуваються процеси електролізу. На електродах перебігають реакції перетворення речовин, що супроводжуються перенесенням заряду через міжфазову межу електрод / електроліт. Доволі часто одночасно перебігають декілька реакцій, які в такому випадку називають ***суміщеними*** (вони реалізуються на одній і тій самій поверхні) або ***парціальними*** (оскільки електричний струм розподіляється між цими окремими реакціями). Наприклад, паралельно з відновленням металів з водних розчинів

$$M^{z+}\, xH_2O + ze \rightarrow M^0 + xH_2O$$

відновлюються гідроген-іони

$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O,$$

а при виділенні з водних розчинів хлору

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$

на аноді одночасно виділяється і кисень

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

Парціальні електрохімічні реакції перебігають паралельно, переважно незалежно одна від одної, і звичайно є або катодними, або анодними. На відміну від них ***супряжені електродні реакції*** є складовими одного процесу, реалізуються тільки разом і одночасно, а в сукупності складають загальну реакцію електрохімічної системи, наприклад: анодна і катодна реакції електролізу, окиснення металу і відновлення окисника при електрохімічній корозії.

Оскільки процеси електролізу не є самодовільними і потребують витрат енергії, то катод підключають до негативного, а анод – до позитивного полюса джерела постійного струму (рис. 3.6, *б*). У гальванічних ваннах (електролізерах), як і у ХДС, перебіг процесів також ускладнюється необхідністю подолання енергетичних перешкод на шляху реакцій – підведення реакційно-активних компонентів до електродів, формування нової фази,

ініціювання хімічних та/або електрохімічних перетворень, подолання омічного падіння напруги у провідниках. Внаслідок цих причин електроди поляризуються, але, на відміну від ХДС, їхня поляризація призводить до зростання загальної напруги на електролізері (рис. 3.7, *б*).

Якщо в реакціях беруть участь частинки, що зменшують гальмування процесів, це призводить до зниження електродної поляризації. Речовини, здатні зменшувати електродний потенціал, називають ***деполяризаторами***, а процес, який зумовлює це зменшення, **– *деполяризацією*.**

3.4. Технічний електроліз

Електродні реакції при електролізі перебігають за принципами:

- на катоді в першу чергу відновлюються частинки з позитивнішим окисно-відновним потенціалом (див. табл. додатків);
- на аноді в першу чергу відбувається окиснення речовин з негативнішим значенням окисно-відновного потенціалу (див. табл. додатків);
- якщо окисно-відновні потенціали парціальних реакцій мають близькі значення, то вони відбуваються одночасно (паралельно).

Розрізняють електроліз розплавів та розчинів електролітів.

У розплаві натрій хлориду на електродах відбуваються такі реакції:

$$\text{К: } Na^+ + e = Na^0$$

$$\text{А: } 2Cl^- = Cl_2 + 2e$$

Електроліз водних розчинів перебігає дещо складніше, бо в електродних реакціях можуть брати участь і молекули води. Природа катодних реакцій зумовлена складом електроліту і підкоряється таким правилам.

1. У водних розчинах, що містять катіони металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів від літію до мангану (за винятком останнього), на катоді з молекул води відновлюється гідроген-іон за схемою:

$$\text{К: } 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

2. У водних розчинах, що містять катіони металів, розташованих в ряду стандартних електродних потенціалів від мангану до гідрогену, на катоді одночасно перебігають реакції:

$$\text{К}: \begin{cases} 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \\ \text{M}^{z+} + ze \rightarrow \text{M}^0 \end{cases}$$

3. У водних розчинах, що містять катіони металів, розташованих в ряду стандартних електродних потенціалів після гідрогену, на катоді відновлюються тільки катіони металу:

$$\text{К}: \text{M}^{z+} + ze \rightarrow \text{M}^0$$

У загальному вигляді наведені вище закономірності можна зобразити схемою:

$$\underbrace{\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}}_{2\text{H}_2\text{O}+2e\rightarrow\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^-} \quad \underbrace{\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}}_{\substack{2\text{H}_2\text{O}+2e\rightarrow\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^- \\ \text{M}^{z+}+ze\rightarrow\text{M}^0}} \quad \underbrace{\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}}_{\text{M}^{z+}+ze\rightarrow\text{M}^0} \qquad (3.13)$$

Анодні процеси при електролізі можуть відбуватися на інертних (нерозчинних) або активних (розчинних) анодах, причому електроліз розчинів, що містять катіони 1 групи у (3.13), здійснюють тільки на інертних анодах, а розчинів, що містять катіони 2 та 3 груп, – із застосуванням як інертних, так і активних анодів. В останньому випадку аноди звичайно виготовляють з металу, катіони якого відновлюються на катоді. При електролізі анод (метал) окиснюється (розчиняється) і утворені катіони переміщуються до катода, де і відновлюються. Розчинні аноди використовують при нанесенні металевих покриттів у технологічних процесах очищення (рафінування) металів і виготовляють з металів, які розташовані у ряду стандартних електродних потенціалів від цинку до золота.

Інертні аноди не беруть участі в електрохімічних реакціях і є хімічно стійкими до дії розчину електроліту та продуктів електролізу. На таких електродах залежно від аніонного складу середовища можуть мати місце реакції:

• в присутності аніонів оксигенвмісних кислот з максимальним ступенем окиснення центрального атома (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} та ін.) окиснюється оксиген з молекул води:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

• при наявності в електроліті гідроксид-іону (OH^-) перебігає реакція:

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$$

• в присутності аніонів кислот, що не містять оксигену (S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-, за винятком F^-) або оксигеновмісних із проміжним ступенем окиснення центрального атома (SO_3^{2-}, NO_3^-), відбувається окиснення цих аніонів:

$$2Cl^- \rightarrow Cl^- + 2e$$

$$S^{2-} \rightarrow S^0 + 2e$$

Таким чином, для визначення природи анодної реакції, що відбувається на інертному аноді, слід користуватися рядом розряду аніонів:

$$\underbrace{SO_4^{2-},\ NO_3^-,\ PO_4^{3-},\ Cr_2O_7^{2-},\ \ldots}_{2H_2O-4e\rightarrow O_2+4H^+} \quad \underbrace{NaOH,\ KOH,\ \ldots}_{4OH^--4e\rightarrow O_2+2H_2O} \quad \underbrace{Cl^-,\ Br^-,\ I^-,\ \ldots}_{2\tilde{A}^--2e\rightarrow \tilde{A}_2}$$

Інертні аноди виготовляють з графіту, золота, платини, свинцю, нержавіючої сталі та металів, що не розчиняються у даному електроліті. Слід відзначити, що графіт, золото, платина є термодинамічно стійкими у водних розчинах, а на поверхні свинцю, сталі при анодній поляризації можуть утворюватися оксидні плівки, які роблять їх інертними до електроліту. Інертні аноди використовують для електролізу розчинів кислот, лугів, солей активних металів, розташованих в ряду стандартних електродних потенціалів до алюмінію (включно), тому що електроди, виготовлені з цих металів, будуть хімічно руйнуватися в розчинах електролітів. Електроліз з нерозчинними анодами застосовують у техніці для отримання деяких чистих газів (H_2, O_2, Cl_2), неорганічних (LiOH, H_2O_2, NaClO) та органічних (поліанілін, фульвален) речовин.

Сукупність реакцій, що перебігають на електродах, називають ***схемою електролізу***.

Основним компонентом електроліту для нанесення покриття металом є сіль, що містить катіони цього металу. Наприклад, для нікелювання використовують електроліт на основі нікель сульфату і розчинні аноди, виготовлені з нікелю. Під час нікелювання перебігають реакції, які можна зобразити схемою:

$$\text{К: } Ni^{2+} + 2e = Ni^{0}$$

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$$

$$\text{А: } Ni^0 = Ni^{2+} + 2e$$

Виділення водню водночас з осадженням нікелю призводить до погіршення якості покриття.

Матеріальний баланс електрохімічних процесів розраховують із застосуванням ***законів Фарадея***.

• Маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційна до кількості електрики, яка проходить через розчин, і не залежить від інших факторів.

• Маса речовини, яка виділяється при проходженні 1 Кл електрики, дорівнює молярній масі електрохімічного еквіваленту.

• Однакові кількості електрики виділяють на електродах під час електролізу маси різних речовин, які пропорційні молярним масам їх еквівалентів.

Для того щоб виділити на електроді 1 моль речовини еквіваленту, треба витратити 96487 Кл електрики. Цю кількість електрики називають ***числом Фарадея***.

Математичним формулюванням законів Фарадея є рівняння:

$$m = \frac{Q \cdot M(f_{\text{екв}} X)}{F}, \qquad (3.14)$$

де m – маса окисненої або відновленої речовини, г; $M(f_{\text{екв}} X)$ – молярна маса еквіваленту, г/моль; Q – кількість електрики, Кл; F – число Фарадея.

Як відомо, кількість електрики визначають за рівнянням

$$Q = I\,t,$$

де I – сила струму, А; t – час електролізу, с, а молярну масу еквіваленту окисника (відновника) як

$$M(f_{\text{екв}}X) = M / z,$$

де M – молярна маса окисника або відновника; z – кількість електронів, що беруть участь в окисненні або відноленні.

Якщо на електроді перебігає декілька паралельних (парціальних) реакцій, то загальна кількість електрики нерівномірно розподіляється між ними. Частку загальної кількості електрики, що витрачається на одну з паралельних реакцій, називають ***виходом за струмом*** (Вс) даної реакції, яка вимірюється у відсотках або частинах одиниці. Таким чином, на практиці використовують співвідношення:

$$m = \frac{Q \cdot M(f_{\text{екв}}X)}{F}\text{Вс}. \qquad (3.15)$$

Об'єм газоподібних речовин, що виділяються на електродах, розраховують як

$$V = \frac{V_m Q}{zF}\text{Вс}, \qquad (3.16)$$

де V – об'єм газу, л; V_m – молярний об'єм газу, V_m = 22,4 л/моль (н.у.).

З використанням законів Фарадея визначають параметри процесу електролізу: час (t), густину струму ($j = I / S$) або товщину покриття (δ) за рівнянням

$$\delta = \frac{A \cdot j \cdot t}{z \cdot F \cdot \rho}\text{Вс}. \qquad (3.17)$$

Особливістю анодної поведінки таких металів, як Ta, Nb, Zr, V, Ga, Ti, W, що мають негативне значення потенціалів утворення оксидів (див. додатки), є від відсутність області їх анодного розчинення. При анодній поляризації на поверхні цих металів формується плівка фазового оксиду:

$$n\text{M} + m\text{H}_2\text{O} = \text{M}_n\text{O}_m + 2m\text{H}^+ + 2me \qquad (3.18)$$

Реакцію (3.18), що є єдиним процесом на аноді майже до напруги 100 В, називають ***електрохімічним анодуванням*** металів.

3.5. Кінетика електродних реакцій

Термодинаміка не може пояснити причин зміни ЕРС електрохімічних систем, у яких відбуваються необоротні процеси, і визначити, як ця зміна пов'язана зі швидкістю електрохімічної реакції. Тому основним джерелом інформації є так звані ***поляризаційні залежності***, які графічно відбивають взаємозв'язок між рушійною силою (потенціал, поляризація) та швидкістю електрохімічних реакцій (струм або густина струму) E–I, ΔE–j, j–E, I–ΔE та інші. Формалізований за фізико-хімічною природою опис поляризаційних явищ базується на визначенні стану окремих складових електрохімічних систем та супряжених реакцій. Однією з ознак електродів є їхня схильність до поляризації, так звана ***поляризовність,*** що є частинною похідною $\partial E / \partial j$, за якою розрізняють граничні стани – ідеально поляризовний і неполяризовний електроди. ***Ідеально поляризовним*** називають електрод, для якого навіть нескінченно малий зовнішній струм викликає суттєвий зсув потенціалу (поляризацію), тоді як потенціал ***неполяризовного*** електрода під дією струму практично не змінюється (рис. 3.8).

Електроди, близькі за властивостями до неполяризовних, застосовують як електроди порівняння (їх приклади наведено у табл. 3.1). Переважна більшість відомих електродів за поляризовністю посідає місце між ідеально поляризовним і неполяризовним електродами.

Природа і число окремих стадій електрохімічної реакції залежать від її особливостей. Проте, як і у випадку хімічних реакцій, швидкість реакції з послідовним перебігом стадій визначається швидкістю найповільнішої з них, а з ряду паралельних стадій найімовірнішою є та, яка має найменше гальмування. Стадію, що визначає швидкість усієї реакції, називають ***сповільненою*** або ***лімітуючою стадією.*** Коли її природа визначена, тобто відома причина появи електродної поляризації, замість терміна «поляризація» застосовують термін «перенапруга». Отже, ***перенапруга***, яку позна-

чають літерою η, – це поляризація електрода, викликана сповільненим перебігом певної стадії електродної реакції, залежно від природи якої визначають і вид перенапруги:

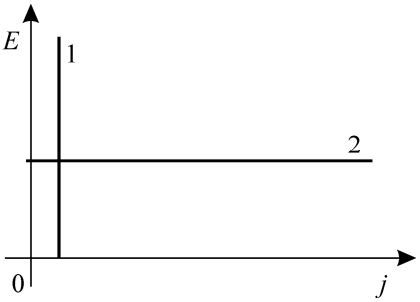


Рис. 3.8. Поляризаційні залежності ідеально поляризовного (*1*) та ідеально неполяризовного (*2*) електродів

дифузійна $\eta_д$ – зсув потенціалу електрода під струмом від його рівноважного значення, викликаний сповільненим транспортуванням учасників електродної реакції;

перенапруга хімічної реакції $\eta_р$ або ***хімічна*** $\eta_х$ – зсув потенціалу електрода під струмом від його рівноважного значення, викликаний сповільненим перебігом хімічної реакції, яка передує акту перенесення заряду або відбувається безпосередньо після нього;

електрохімічна $\eta_е$ – зсув потенціалу електрода під струмом від його рівноважного значення, зумовлений сповільненим перебігом стадії перенесення заряду;

фазова $\eta_ф$ – зсув потенціалу електрода під струмом від його рівноважного значення, викликаний гальмуванням стадії утворення (кристалізації) або руйнування (декристалізації) окремої фази.

У першому наближенні електродну поляризацію можна вважати наслідком накладання окремих видів перенапруг:

$$\Delta E = \eta_д + \eta_р + \eta_е + \eta_ф, \qquad (3.19)$$

проте треба пам'ятати, що, по-перше, їх не можна розглядати як незалежні, по-друге, термін «перенапруга» вживається у випадку гальмування окремої стадії, а уявити умови одночасного гальмування всіх стадій майже неможливо.

Швидкість електрохімічних реакцій з уповільненою стадією дифузії визначається рівнянням

$$j_{\text{ä}} = zF\frac{c_0 - c_{\text{s}}}{\delta}\cdot\frac{D}{1-t_{\pm}}, \qquad (3.20)$$

де c_0 і c_{s} – концентрації електрохімічно активних частинок в об'ємі розчину і біля поверхні електрода відповідно; δ – товщина дифузійного шару, в межах якого відбувається зміна концентрації $c_0 \rightarrow c_{\text{s}}$; D – коефіцієнт дифузії; $t_{\pm}$ – число перенесення іона.

Якщо на електроді створюються такі умови, що всі підведені до його поверхні частинки розряджаються, тобто $c_{\text{s}} = 0$, то такій максимальній швидкості дифузії відповідає гранична густина дифузійного струму $j_{\text{д, гр}}$:

$$j_{\text{ä, ãð}} = \frac{zFD}{1-t_{+}}\cdot\frac{c_0}{\delta}. \qquad (3.21)$$

На поляризаційних залежностях електрохімічних реакцій, що перебігають з дифузійним контролем (рис. 3.9), граничній густині дифузійного струму відповідає асимптота, надана пунктиром. Треба підкреслити, що значення $j_{\text{д, гр}}$ зростає при перемішуванні розчину внаслідок зменшення товщини дифузійного шару.

Для катодного процесу дифузійну перенапругу визначають за рівнянням

$$\eta_{\text{ä}} = \frac{RT}{zF}\ln\left(1 - \frac{j}{j_{\text{ä, ãð}}}\right), \qquad (3.22)$$

яке дає змогу розрахувати поляризаційну залежність, якщо відома гранична густина струму. Ідентичний до (3.22) вигляд матиме і поляризаційна залежність у випадку гальмування гетерогенної хімічної реакції першого порядку

$$\eta_{\delta} = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{\delta}}\right), \tag{3.23}$$

де $j_{\text{р}}$ – гранична густина струму реакції.

Величина $j_{\text{р}}$ відповідає граничній швидкості електрохімічної реакції з уповільненим перебігом хімічних перетворень, які є джерелом електродно-активних частинок у приелектродному просторі. З фізико-хімічної точки зору наслідки цих перетворень подібні до дифузійних процесів (відведення електродно-активних частинок із зони реакції). Саме схожість причин, за якими дифузійні і хімічні обмеження спричиняють гальмування електрохімічних реакцій, як і ідентичність вигляду кінетичних рівнянь, зумовили доцільність об'єднання $\eta_{\text{д}}$ та $\eta_{\text{р}}$ у концентраційну поляризацію.

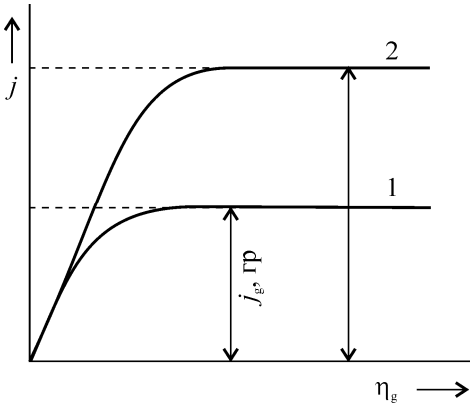


Рис. 3.9. Поляризаційна залежність у випадку дифузійної перенапруги:
1 – без перемішування; *2* – при перемішуванні середовища

Фазова перенапруга пов'язана з подоланням різноманітних за природою утруднень на шляху утворення та розвитку газоподібної, рідкої або твердої (головним чином – кристалічної) фази або, навпаки, з її руйнуванням. З огляду на такий широкий спектр супровідних явищ загальними рисами фазової перенапруги є наявність лінійної залежності в координатах $\ln j - \eta_{\phi}^{-2}$ або $\ln j - \eta_{\phi}^{-1}$ (рис. 3.10). Перший випадок має місце при утворенні тривимірних, а другий – двовимірних зародків нової фази.

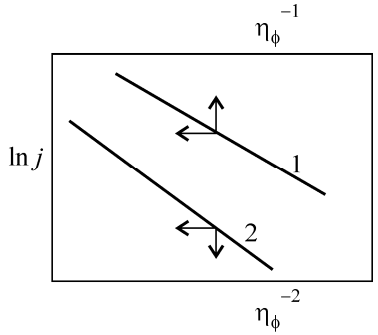


Рис. 3.10. Взаємозв'язок між швидкістю електрохімічної реакції та фазовою перенапругою при утворенні двовимірних (*1*) та тривимірних (*2*) зародків

Електрохімічна стадія являє собою елементарний процес приєднання або втрати електронів, який пов'язаний зі зміною фізико-хімічного та енергетичного стану реагуючої частинки: її електронної конфігурації, переходу атом – іон, перебудови сольватної оболонки та ін. Енергія активації електрохімічної стадії сягає значних величин, а перенесення електрона відбувається повільно, що і зумовлює електрохімічну перенапругу. Швидкість і напрямок електрохімічної стадії визначаються алгебричною сумою швидкостей прямої ($\vec{j}$) і зворотної ($\overleftarrow{j}$) реакцій, величина яких залежить від електродного потенціалу. Так, для катодного процесу за умов, що інші стадії реалізуються без перешкод, зв'язок між швидкістю та перенапругою має вигляд

$$j_{\text{ê}} = j_0 \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha z F \eta_{\text{ê}}}{RT} \right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha) z F \eta_{\text{ê}}}{RT} \right] \right\}, \qquad (3.24)$$

де $j_{\text{к}}$ – густина катодного струму ($j_{\text{к}} = \vec{j} - \overleftarrow{j}$); j_0 – ***густина струму обміну***, тобто швидкість прямої та зворотної реакцій в умовах рівноваги ($j_0 = \vec{j} = \overleftarrow{j}$); α – ***коефіцієнт переходу*** **(*перенесення*)**, що характеризує ступінь впливу електричного поля на енергію активації електрохімічної стадії. В загальному випадку $0 \le \alpha \le 1$, але з дослідних даних випливає, що дуже

часто $\alpha \approx 0{,}5$. Для перехідних *d*-металів, у тому числі більшості технічних металів, густина струму обміну становить близько $j_0 = 10^{-9}$ А/м^2.

Графічний вигляд поляризаційної залежності у випадку гальмування стадії перенесення заряду наведено на рис. 3.11 безперервною лінією, а перервними позначено перебіг прямої (*2*) і зворотної (*3*) парціальних реакцій. При незначних перенапругах ($\eta_e \le 10$ мВ) рівняння (3.24) спрощується і зв'язок між $j_к$ та η_e стає лінійним:

$$\eta_e = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{j_к}{j_0}. \qquad (3.25)$$

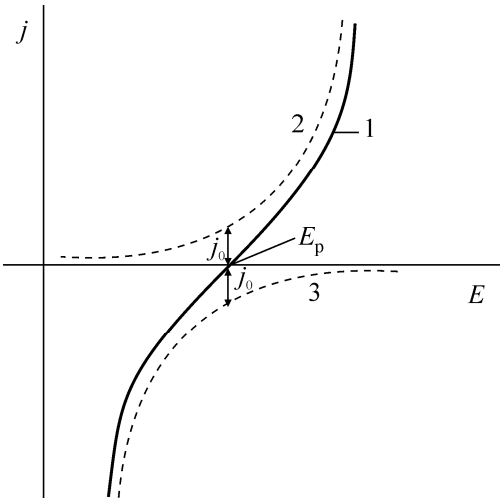


Рис. 3.11. Сумарна (*1*) і парціальні (*2*, *3*) поляризаційні залежності для окисно-відновної реакції з лімітуючою стадією переносу заряду

При значному відхиленні від рівноваги ($\eta_e > RT/zF$) швидкістю зворотної реакції можна знехтувати ($\vec{j} >> \overleftarrow{j}$) і (3.24) трансформується у відоме ***рівняння Тафеля***

$$\eta_e = a_к + b_к \lg j, \qquad (3.26)$$

де $a_к$ та $b_к$ називають ***константами Тафеля*** або ***тафелівськими сталими*** і визначають як

$$a_{\text{ê}} = 2,3\frac{RT}{\alpha zF}\lg j_0\,;\; b_{\text{ê}} = -2,3\frac{RT}{\alpha zF}\,. \qquad (3.27)$$

З (3.27) випливає, що залежність перенапруга–густина струму лінеаризується в напівлогарифмічних координатах. Цю обставину використовують, по-перше, для визначення тафелівських сталих і подальшого розрахунку кінетичних параметрів електрохімічної стадії за (3.27), по-друге, для встановлення виду перенапруги і природи гальмувань.

Доволі часто спостерігається накладання концентраційної поляризації на електрохімічну перенапругу. В цьому випадку зсув потенціалу під струмом від рівноважного значення буде сумою декількох видів перенапруги, тому електрохімічна реакція перебігатиме із ***змішаним контролем***, а кінетичне рівняння матиме вигляд

$$\eta = \frac{RT}{zF}\ln\frac{j\cdot j_{\text{ãð}}}{j + j_{\text{ãð}}}\,, \qquad (3.28)$$

де $\eta = \eta_{\text{д}} + \eta_{\text{е}}$.

Істотно, що такі особливості перебігу електрохімічних реакцій знаходять відбиток і у вигляді поляризаційних залежностей (рис. 3.12).

У випадку, коли $j_{\text{д}} >> j_{\text{к}}$ (ділянка А на рис. 3.12), реальна густина струму практично збігається з кінетичною ($j \approx j_{\text{к}}$), і електрохімічна реакція перебігає в кінетичному режимі. Якщо $j_{\text{к}} > j_{\text{д}}$ (ділянка С), то практично $j \approx j_{\text{д}}$, і кінетика реакції – дифузійна. Якщо ж значення $j_{\text{д}}$ та $j_{\text{к}}$ можна зіставити, то спостерігається змішаний режим роботи електрода (ділянка В).

3.6. Діаграми потенціал – pH

Для визначення термодинамічної стійкості електрохімічних систем бельгійським вченим М. Пурбе разом з П. Делахеєм та П. Ван-Риссельбергом було запропоновано застосовування графічних залежностей рівноважний потенціал – pH, які одержали назву ***діаграми Пурбе***. Такі залежності відображують умови рівноваги між металом та продуктами його окиснення і несуть інформацію про термодинамічну імовірність перебігу самодо-

вільних електрохімічних процесів у водних середовищах. Для цього застосовують вихідні термодинамічні характеристики головних реакцій за участі металу (окиснення, відновлення, комплексоутворення, осадження), такі як ΔG, ДР, K_{H}, K_{W} та ін., приділяючи увагу трьом типам рівноваг у системі метал–вода.

• Рівноважний обмін електричними зарядами:

$$\text{M}^{z+} + ze \leftrightarrows \text{M}$$

Такі рівноваги залежать не від pH, а тільки від електродного потенціалу. На діаграмі Пурбе їм відповідають лінії, що паралельні до осі pH.

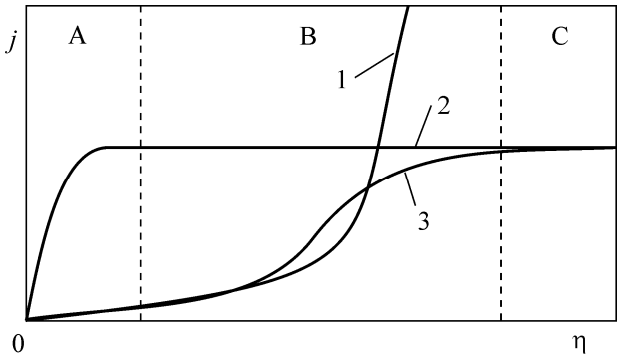


Рис. 3.12. Поляризаційні залежності для кінетичного (*1*), дифузійного (*2*) та змішаного (*3*) контролю електродної реакції

• Іонно-молекулярні рівноваги, не пов'язані з електродним потенціалом, які являють залежність лише від pH середовища:

$$\text{M}^{z+} + z\text{OH}^- \leftrightarrows \text{M(OH)}_z$$

На діаграмі такі процеси відбивають лінії, паралельні до осі потенціалів.

• Рівноваги, що залежать як від потенціалу, так і від pH:

$$\text{M(OH)}_z + ze \leftrightarrows \text{M} + z\text{OH}^-$$

Потенціал такого електрода визначається рівнянням:

$$E_{\partial(OH^-/M)} = E^0_{(OH^-/M)} - 0,059\text{pH}\,, \qquad (3.29)$$

а лінії рівноваг мають нахил відносно обох осей.

Істотно, що при прогнозуванні поведінки РРЕ у водних розчинах необхідно враховувати електрохімічну рівновагу води. Така діаграма *E*–pH (рис. 3.13) відображує імовірність реакцій, характеристики яких наведено в табл. 3.2.

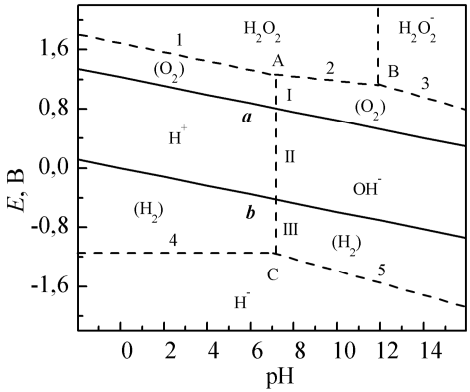


Рис. 3.13. Діаграма потенціал – pH для води

На діаграмі (рис. 3.13) рівнянням (1) – (10) з табл.3.2 відповідають прямі з кутом нахилу, що дорівнює коефіцієнту при pH. Рівняння (11) та (12) відбивають рівновагу дисоціації води (11) та пероксиду водню (12).

Кожна лінія діаграми відбиває певну рівновагу між двома видами частинок, а точки перетину A, B і C – рівновагу між трьома компонентами. Будь-яке поле діаграми, обмежене прямими і осями координат, відповідає існуванню переважно одного з компонентів рівноваги. Найбільш важливе значення для характеристики електрохімічної стійкості води мають лінії *a* та *b,* які характеризують зміну з pH рівноважних потенціалів кисневого (*a*) та водневого (*b*) електродів.

В зоні I, що розташована вище за лінію *a,* відбувається розкладання води з утворенням кисню за реакцією (3), яка перебігає справа наліво, тоб-

то є реакцією окиснення і реалізується на аноді. В зоні III, що розташована нижче за лінію (*b*), вода розкладається з виділенням молекулярного водню у реакції відновлення (1), що має місце на катоді. Зона II, розташована між лініями (*a*) та (*b*), відповідає термодинамічній стійкості води, тому імовірним є її утворення з водню та кисню. В зоні, що розташована вище ламаної лінії *1–2–3,* імовірне існування пероксиду водню H_2O_2 та іону пероксиду HO_2^-, що можуть утворюватись і за реакціями (4) і (5). Але внаслідок того, що потенціали утворення таких частинок потрапляють до зони II, де означені сполуки нестійкі і розкладаються на водень і кисень, лінії рівнянь (4) і (5) на діаграму не нанесено. Нижче від ламаної лінії *4–5* існують негативні частинки іонів водню H^-, які утворюються за реакцією (6), і термодинамічно можливе утворення гідридів.

Таблиця 3.2 – Відомості про рівноваги у воді при 273 К і P = 0,1 МПа

Реакція		Рівняння
1	$2H^+ + 2e = H_2$	E = 0,000 – 0,0592 pH
2	$H^+ + e = H$	E = –2,106 – 0,0592 pH
3	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	E = 1,230 – 0,0592 pH
4	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	E = 0,682 – 0,0592 pH
5	$O_2 + H^+ + 2e = HO_2^-$	E = 0,338 – 0,0296 pH
6	$H^+ + 2e = H^-$	E = –1,125
7	$2H^+ + OH^- + 2e = H^- + H_2O$	E = – 0,711 – 0,0592 pH
8	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	E = 1,776 – 0,0592 pH
9	$H_2O_2 + H^+ + 2e = H_2O + OH^-$	E = 1,362 – 0,0296 pH
10	$HO_2^- + 2H^+ + 2e = H_2O + OH^-$	E = 2,119 – 0,0886 pH
11	$H_2O + = H^+ + OH^-$	$\lg[OH^-] = -14 + pH$
12	$H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$	$\lg[HO_2^-]/[H_2O_2] = pH - 11{,}63$

Отже, діаграма води має самодостатнє наукове значення і дозволяє характеризувати поведінку цього найпоширенішого розчинника у варіативних умовах фізико-хімічних перетворень. Але найбільшого розпо-

всюдження такі діаграми набули у поєднанні з залежностями *E*–pH різних металів, які М. Пурбе побудував для багатьох систем M–H_2O, узагальнивши їх у виданому ним атласі. При побудові рівноваг було враховано їх концентраційну залежність і результати наведено для чотирьох значень активностей, що відрізняються на 2 порядки величини – 10^{-6}, 10^{-4}, 10^{-2} та 10^0 моль/дм^3.

Як приклад, розглянемо принципи побудови та проведемо аналіз одержаної діаграми для металу, хімічні властивості якого не надто різноманітні, а саме для системи цирконій–вода.

Хімічні рівноваги, що існують за стандатних умов, і відповідні рівняння наведено в табл. 3.3. Діаграма *E*–pH для системи цирконій–вода (рис. 3.14.) відбиває варіативність взаємозв'язків між вмістом окремих частинок у розчині та впливом таких чинників, як pH середовища, електродний потенціал або спільну їх дію. Лінійні залежності (*a*) та (*b*), як і раніше, відбивають термодинамічну стійкість води і рівновагу з продуктами відновлення гідрогену (*a*) та окиснення оксигену (*b*). Рівноваги у системі Zr–H_2O більш складні через імовірність утворення більшої кількості іонів.

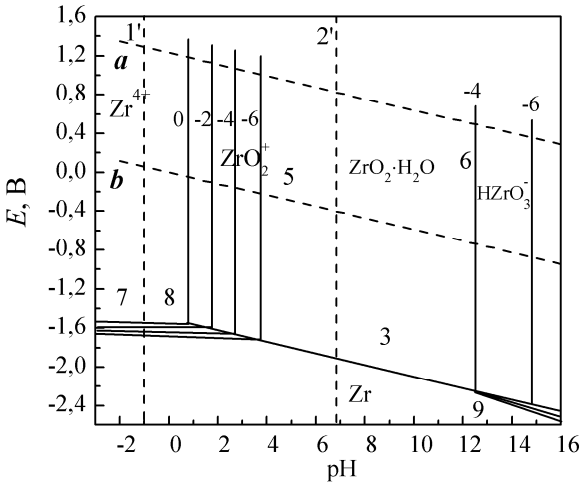


Рис. 3.14. Діаграма потенціал – pH для цирконію

Таблиця 3.3 – Відомості про рівноваги в системі цирконій–вода за стандартних умов

Реакція		Рівняння
1	$Zr^{4+} + H_2O = ZrO^{2+} + 2H^+$	$\lg[ZrO^{2+}]/[Zr^{4+}] = 2{,}06 + 2pH$
2	$ZrO^{2+} + 2H_2O = HZrO_3^- + 3H^+$	$\lg[HZrO_3^-]/[ZrO^{2+}] = -19{,}95 + 3pH$
1'	Zr^{4+} / ZrO^{2+}	$pH = 1{,}03$
2'	$ZrO^{2+} / HZrO_3^-$	$pH = 6{,}65$
3	$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 4H^+ + 4e$	$E = -1{,}553 - 0{,}0592pH$
4	$Zr^{4+} + 2H_2O = ZrO_2 + 4H^+$	$\lg[Zr^{4+}] = -0{,}91 - 4pH$
5	$ZrO^{2+} + H_2O = ZrO_2 + 2H^+$	$\lg[ZrO^{2+}] = 1{,}15 - 2\,pH$
6	$ZrO_2 + H_2O = HZrO_3^- + H^+$	$\lg[HZrO_3^-] = -18{,}78 + pH$
7	$Zr = Zr^{4+} + 4e$	$E = -1{,}539 + 0{,}0148 \lg[Zr^{4+}]$
8	$Zr + H_2O = ZrO^{2+} + 2H^+ + 4e$	$E = -1{,}570 - 0{,}0295pH + 0{,}0148 \lg[ZrO^{2+}]$
9	$Zr + 3H_2O = HZrO_3^- + 5H^+ + 4e$	$E = -1{,}276 - 0{,}0740pH + 0{,}0148 \lg[HZrO_3^-]$

Діаграма включає чотири різні області:

- область термодинамічної стійкості Zr – нижнє поле діаграми;

- дві області, в яких цирконій розчиняється з утворенням чотиризарядного катіона (ліве поле діаграми) або негативно зарядженого аніона оксикислоти $HZrO_3^-$ (праве поле);

- область пасивного стану, в якому поверхня металу вкривається оксидом $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, що виконує роль захисної плівки, внаслідок чого цирконій набуває імунного до агресивних компонентів зовнішнього середовища стану (розташована у центрі діаграми). Береги, що обмежують область утворення $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, змінюються лише при варіюванні pH і не залежать від електродного потенціалу, як це випливає з рівнянь (5) і (6). Концентраційну залежність іонних рівноваг враховано для активностей, показники ступеня яких наведено біля відповідних графічних залежностей.

Вище за межу термодинамічної стійкості води до окиснення (*b*) наведено імовірну область існування вищих оксидів цирконію, наявність яких експериментально не доведена або результати є сумнівними.

Відзначимо, що в кислих розчинах сполуки цирконію присутні у вигляді катіонів: при pH ≤ 1 у формі гідратованих іонів Zr^{4+}, а в менш кислих розчинах – ZrO^{2+}. В той же час в лужних розчинах єдиною формою існування Zr–вмісних сполук будуть лише оксигенмісні аніони $HZrO_3^-$, а в нейтральних розчинах стабільною формою є оксиди. Такий характер розподілу частинок залежно від pH є типовим для металів і зумовлений, зокрема, утворенням важкорозчинних гідроксидів металу (див. табл. 2.1), які розчиняються в лужних середовищах з утворенням комплексних аніонів.

Контрольні запитання

1. Надайте визначення таких фундаментальних характеристик електрохімічних систем, як електрод, електродний потенціал і подвійний електричний шар.

2. У чому полягає відміна між сучасними уявленнями про будову ПЕШ і конденсованою моделлю Гільмгольця?

3. У чому полягає відміна між стандартним і рівноважним електродним потенціалом? Який між ними існує вза'ємозвязок?

4. Надайте характеристику електродам першого та другого роду і поясніть природу взаємозв'язку між їх електродними потенціалами.

5. Яким чином можна експериментально виміряти потенціал окремого електрода?

6. Які електроди мають назву електродів порівняння? Які представники цього типу електродів вам відомі?

7. Які головні елементи входять до складу електрохімічних систем?

8. У чому полягає відміна між такими електрохімічними системами, як електрохімічний реактор і хімічне джерело струму?

9. Які реакції мають назву спряжених і суміщених? Чим вони різняться?

10. Які показники характеризують схему електролізу?

11. У чому полягає сенс поляризаційних залежностей? В яких координатах їх зазвичай надають?

12. Який сенс має термін перенапруга електрохімічної реакції? Які види перенапруги вам відомі?

13. Які кінетичні параметри застосовують для опису дифузійної перенапруги?

14. Які кінетичні параметри застосовують для опису електрохімічної перенапруги?

15. Який вид залежностей має назву діаграми Пурбе?

16. Поясніть сенс діаграми Пурбе для води.

17. У чому полягає доцільність застосування діаграми Пурбе для систем РРЕ –вода?

Частина ІІ

Розділ 4. Хімія Li, Rb, Cs

Елементи Li, Cs, Rb, разом з Na і K, відносять до І групи періодичної системи елементів, тобто вони є типовими металами.

«Літеос» в перекладі з грецької означає «камінь». Цю назву ***літій*** одержав завдяки тому, що його було виявлено в мінералі петаліті з залізорудних копалин шведським хіміком Арфведзоном у 1817 р. Цезій був першим елементом, знайденим за допомогою спектрального аналізу. В 1860–1861 р. Бунзеном, який досліджував мінеральні води Крейцнаха і Дюркгейма (Німеччина), було відкрито блакитні та червоні лінії невідомих елементів. За кольор ліній нові елементи і одержали свої назви: ***цезій*** латиною означає «небесно-блакитний», а ***рубідій*** – «червоний».

4.1. Розповсюдження, назви мінералів

Найголовнішими мінералами літію є сподумен і лепідолит. ***Сподумен*** $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ або $LiAl(Si_2O_6)$ містить 8 % Li_2O. Забарвлення сподумену буває різноманітним – жовтим, сірим, зеленуватим, майже білим, рожевим, фіолетовим. Сподумен доволі розповсюджений, але значні його скупчення зустрічаються рідко. Відомі промислові родовища на Мадагаскарі, в Австралії, Північній Америці, але низький вміст цінного компонента в чистому мінералі вельми ускладнює переробку літієвих руд. У сульфатнокислотному методі переробки сподумену (рис. 4.1) літій переводять в розчинний стан без руйнування алюмосилікатного ядра мінералу. Із сульфатного розчину літій виділяють у вигляді карбонату. Розчиненням карбонату у відпо-

відній кислоті з наступною кристалізацією може бути одержана будь-яка сіль літію. Цей метод використовують на заводах США, причому вважається, що він є найбільш економічно доцільним з огляду на те, що може бути застосованим до переробки збіднених руд (не більше 1 % літію оксиду) без попереднього їх збагачення.

Лепідоліт (літіоніт), літієва слюда $KLiAl(Si_6O_{10})(F,OH)_2$ з вмістом Li_2O від 1,4 до 6,2 %. Колір сполук теж може бути вельми різноманітним, однак частіш за все зустрічаються фіолетові, з дещо рожевуватим відтінком, різновиди. Розповсюджений лепідоліт майже так, як і сподумен. Збагачені залізом різновиди лепідоліту з вмістом Li_2O від 1,0 до 5,0 % відомі під назвою залізо-літієвої слюди – ***цинвальдиту*** $KLiFeAl(Si_3O_{10})(F,OH)_2$. Значні родовища цього мінералу відомі в Європі, в Бенгалії, Північній Америці, Британській Колумбії, на Мадагаскарі, в Японії. Цинвальдит знайдено в Цинвальді (Німеччина), в Шотландії, Ірландії, Норвегії, Гренландії та ін. До малорозповсюджених мінералів відносять петалит $(Li, Na)AlSi_4O_{10}$, літіофілит (трифілин) $Li(Mn, Fe)PO_4$, а також амблігонит $LiAl[F,OH]PO_4$.

Рубідій і цезій доволі широко розповсюджені в природі, але в дуже незначних кількостях (див. табл. 1.2). Рубідій зустрічається частіше, але не утворює власних мінералів. У багатьох мінералах типу алюмосилікатів і слюд калій заміщується рубідієм і цезієм. Для цезію відомі три власних мінерали: полуцит (або поллукс), родицит і цезієвий берил (суміш оксидів 3,10 % Cs_2O, 1,10 % Li_2O, 4,45 % BeO).

Полуцит $CsAlSi_2O_6$ являє собою білий або дещо жовтуватий мінерал з подібним до скла блиском, його найбільші родовища розташовані в США, Південно-Західній Африці та Швеції. Для вилучення цезію з цього мінералу рекомендовано метод, схему якого подано на рис. 4.2. Подальшу переробку чистого хлориду цезію здійснюють різними методами, зокрема, при електролізі з ртутним катодом утворюється амальгама цезію, розкладанням якої водою одержують розчин цезію гідроксиду.

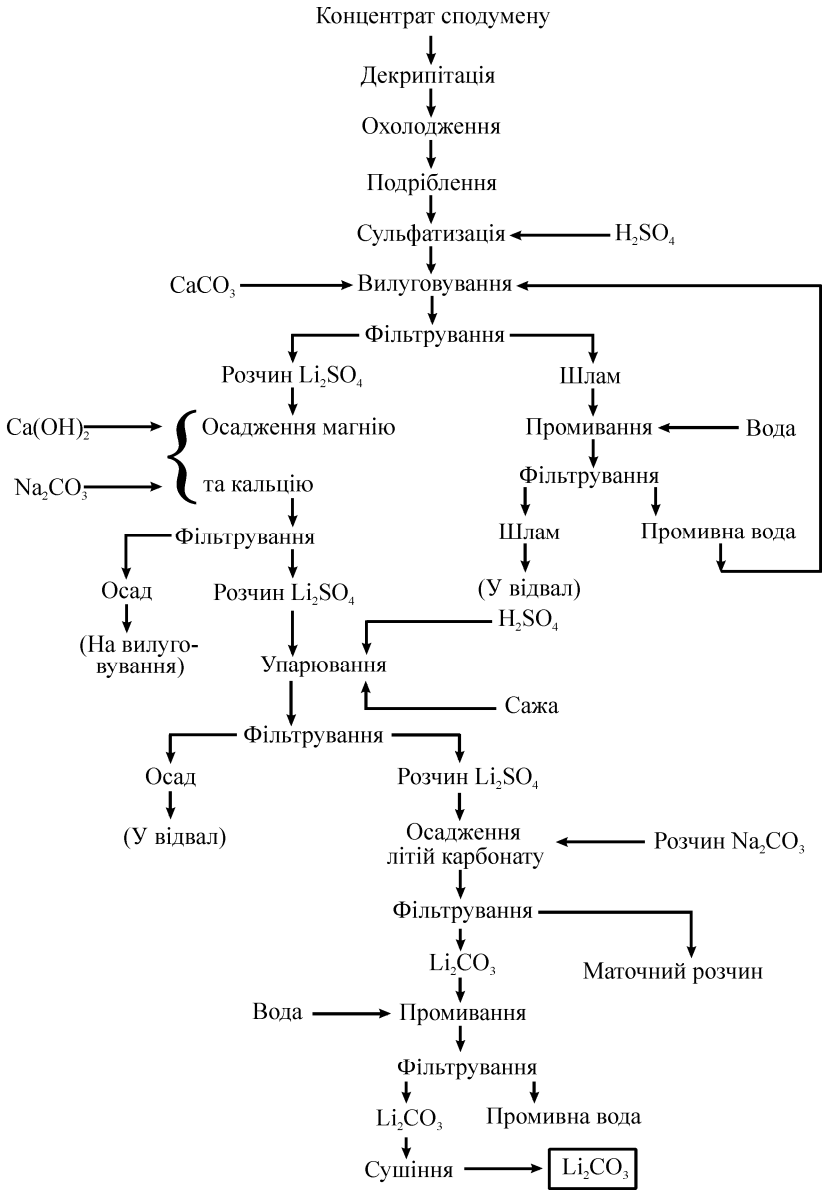


Рис. 4.1. Технологічна схема переробки сподумену за сульфатнокислотним методом

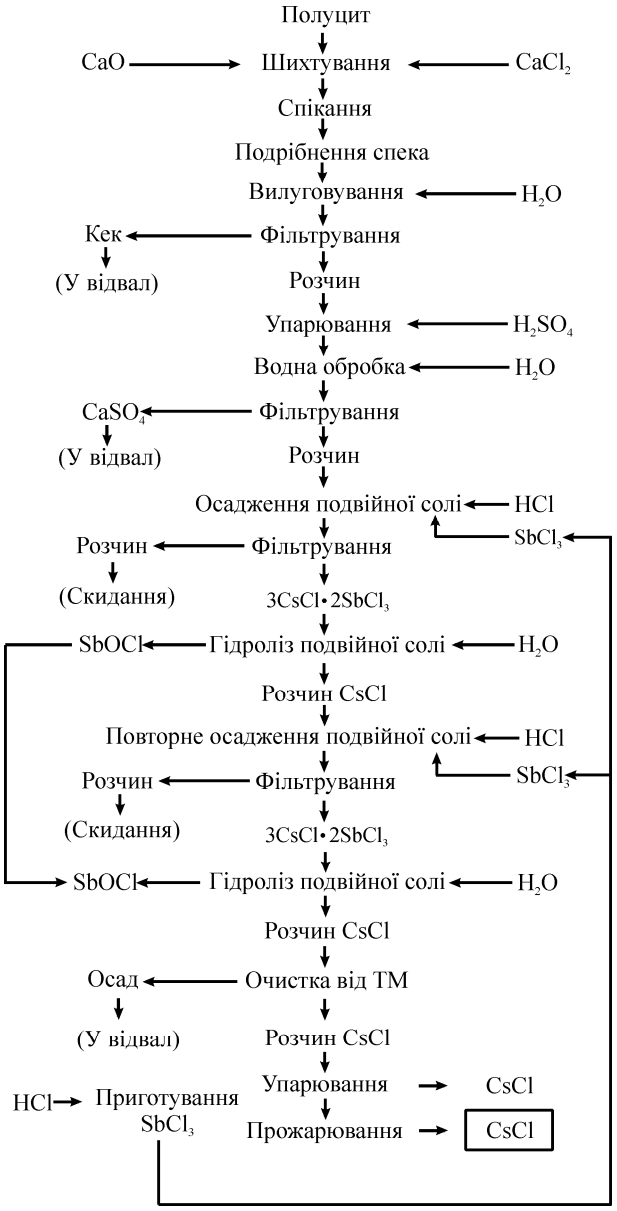


Рис. 4.2. Технологічна схема переробки полуциту вапняно-хлоридним методом

4.2. Будова атома. Фізичні властивості

На зовнішньому електронному шарі атоми лужних металів містять по одному електрону. У другому іззовні електронному шарі атома літію знаходяться два електрони, а у атомів інших лужних металів – по вісім. Наявність у зовнішньому електронному шарі тільки одного електрона, що знаходиться на відносно значній відстані від ядра, зумовлює і відносну легкість втрати цього електрона атомами лужних елементів, тобто низьку енергію іонізації (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Головні властивості лужних металів

Елемент	Li	Rb	Cs
Будова зовнішнього електронного шару атома	$2s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Відносна атомна маса	6,941	85,4678	132,9054
Радіус атома, нм	0,155	0,248	0,268
Потенціал іонізації $\mathbf{E \rightarrow E^+}$, еВ	5,39	4,18	3,89
Радіус іона $\mathbf{E^+}$, нм	0,068	0,149	0,165
Стандартна ентальпія атомізації металу при 25 °С, кДж / моль атомів	150,8	82,0	78,1
Густина, г/см^3	0,53	1,53	1,90
Температура плавлення, °С	179	38,8	28,5
Температура кипіння, °С	1350	705	690
Питомий електричний опір при 25 °С, мкОм·м	0,0943	0,1139	0,2103
Стандартний електродний потенціал реакції $\mathbf{E^+} + e = \mathbf{E}$, В	–3,045	–2,925	–2,923

4.3. Хімічні властивості простих речовин

У газоподібному стані s^1 – елементи спроможні утворювати двохатомні молекули типу M_2 з ковалентним типом зв'язку. При переході від

Li до Cs стійкість таких молекул зменшується. Але для лужних металів найбільш характерні сполуки з іонним типом зв'язку і ступенем окиснення металу +1.

При взаємодії літію з деякими металами (Al, Sn, Hg) утворюються інтерметалічні сполуки.

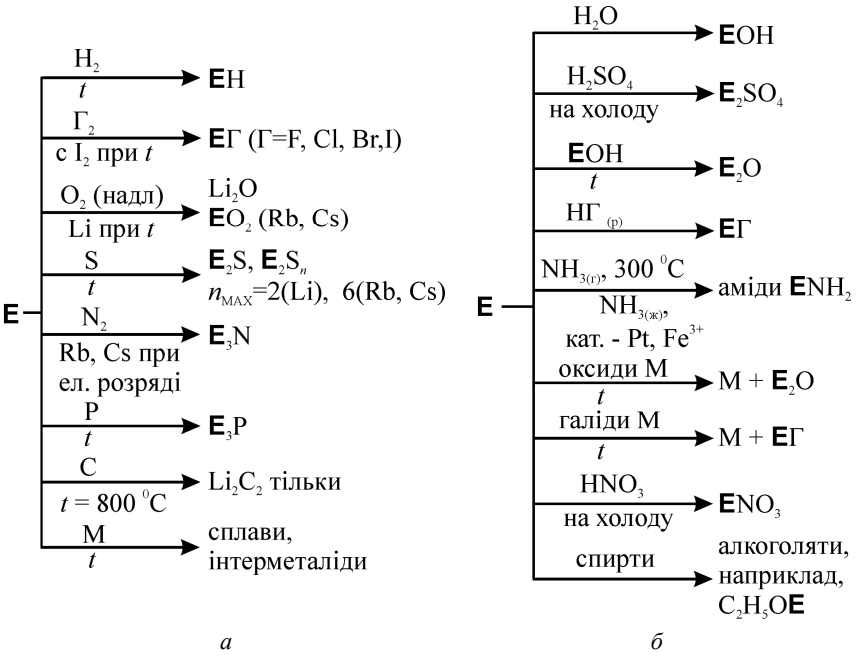


Рис. 4.3. Схеми реакцій лужних металів з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

4.4. Бінарні сполуки

4.4.1. Сполуки з гідрогеном

Їх одержують при перепусканні водню над розплавленими лужними металами. Гідриди лужних металів мають іонну будову: метал входить до їх складу у вигляді катіона, а гідроген – аніона, тому вони є сильними відновниками. В табл. 4.2 наведено термодинамічні функції гідридів.

Таблиця 4.2 – Термодинамічні функції гідридів лужних металів

Речовина	ΔH_f°, кДж/моль	ΔG_f°, кДж/моль	$S°$, Дж/(моль·К)
$LiH_{(к)}$	–90,7	–68,5	20,0
$RbH_{(к)}$	–54,31	–33,9	–
$CsH_{(к)}$	–351,3	–33,5	130

Способи одержання. Лужні метали з воднем реагують безпосередньо:

$$2\mathbf{E} + H_2 \xrightarrow{t=500-700\,°C} 2\mathbf{E}H$$

Хімічні властивості:

$$2\mathbf{E}H + O_2 \rightarrow 2\mathbf{E}OH\ (\mathbf{E} = Li, Rb, Cs)$$

$$\mathbf{E}H + H_2O \rightarrow \mathbf{E}OH + H_2$$

$$\mathbf{E}H + CO_2 \rightarrow \mathbf{E}HCOO\ (\mathbf{E} = Rb, Cs)$$

$$2\mathbf{E}H + Cl_2 \rightarrow 2\mathbf{E}Cl + H_2$$

$$2\mathbf{E}H \xrightarrow{t=850\,°C} 2\mathbf{E} + H_2$$

Відновлювальна здатність гідридів зростає у напрямку LiH→CsH.

4.4.2. Сполуки з оксигеном (оксиди $\mathbf{E_2O}$, пероксиди $\mathbf{E_2O_2}$, надпероксиди $\mathbf{EO_2}$, озоніди $\mathbf{EO_3}$)

Сполуки лужних металів з оксигеном (табл. 4.3): оксиди $\mathbf{E}_2O$ (ряд Li–Cs), пероксиди $\mathbf{E}_2O_2$ (ряд Li–Cs) і надпероксиди $\mathbf{E}O_2$ (ряд Rb, Cs) – кристалічні термічно стійкі речовини з іонною граткою різноманітного кольору (безбарвні – Li_2O, Li_2O_2, жовті Rb_2O, CsO_2, жовтогарячі – Cs_2O, коричневі – RbO_2). Пероксиди містять діамагнітний іон O_2^{2-}, а надпероксиди – парамагнітний іон O_2^-.

Способи одержання

Оксиди $\mathbf{E_2O}$

При взаємодії з киснем тільки літій утворює оксид

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O\ (\text{незначна домішка } Li_2O_2),$$

а рубідій і цезій утворюють надпероксиди.

Оксиди рубідію і цезію отримують за допомогою таких реакцій:

$$\mathbf{E}_2O_2 + 2\mathbf{E} \xrightarrow{t} 2\mathbf{E}_2O$$

$$2\mathbf{E}_2O_2 \xrightarrow{t} 2\mathbf{E}_2O + O_2$$

$$\mathbf{E}O_2 + 2\mathbf{E} \rightarrow 2\mathbf{E}_2O$$

$$2\mathbf{E}OH + 2\mathbf{E} \xrightarrow{t} 2\mathbf{E}_2O + H_2$$

$$\mathbf{E}NO_2 + \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E}_2O + NO$$

Таблиця 4.3 – Термодинамічні константи оксигенвмісних сполук лужних металів

Речовина	ΔH_f°, кДж/моль	ΔG_f°, кДж/моль	$S°$, Дж/(моль·К)
Li_2O (к)	–595,8	–562,1	37,89
Rb_2O (к)	–330,1	292,9	108,8
RbO_2 (к)	–1,34	–84,0	69,1
Cs_2O (к)	–317,6	274,5	123,8
Cs_2O_2 (к)	–402,5	327,2	118,0
CsO_2 (к)	–289,5	211,3	–

Пероксиди $\mathbf{E_2O_2}$ (E = Rb, Cs). При сильному нагріванні надпероксиди стають нестійкими і диспропорціонують:

$$2\mathbf{E}O_2 \xrightarrow{t} \mathbf{E}_2O_2 + O_2$$

Оксиди взаємодіють з киснем повітря вже при кімнатній температурі з утворенням пероксидів:

$$2\mathbf{E}_2O + O_2 \rightarrow 2\mathbf{E}_2O_2$$

Надпероксиди $\mathbf{EO_2}$ (E = Rb, Cs).

$$\mathbf{E} + O_{2\ (\text{надлишок})} \rightarrow \mathbf{E}O_2$$

Озоніди $\mathbf{EO_3}$ (E = Rb, Cs).

$$4\mathbf{E}OH + 4O_3 \rightarrow 4\mathbf{E}O_3 + 2H_2O + O_2$$

Хімічні властивості. Оксиди, пероксиди, надпероксиди і озоніди взаємодіють з водою за схемою

$$\mathbf{E}_2O + H_2O \rightarrow 2\mathbf{E}OH$$

$$\mathbf{E}_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2\mathbf{E}OH + H_2O_2$$

$$2\mathbf{E}O_2 + 2H_2O \rightarrow 2\mathbf{E}OH + H_2O_2 + O_2$$

$$4\mathbf{E}O_3 + 2H_2O \rightarrow 4\mathbf{E}OH + 5O_2$$

Аналогічно перебігають і реакції взаємодії з кислотами:

$$\mathbf{E}_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{E}_2SO_4 + H_2O_2$$

$$2\mathbf{E}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{E}_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$$

$$4\mathbf{E}O_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2\mathbf{E}_2SO_4 + 2H_2O + 5O_2$$

Через те що в пероксидах та надпероксидах кисень має проміжний ступінь окиснення, вони здатні як до реакцій окиснення, так і реакцій відновлення:

- $\mathbf{E}_2O_2$ в ролі окисника

$$\mathbf{E}_2O_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + Fe_2(SO_4)_3 + \mathbf{E}_2SO_4$$

$$\mathbf{E}_2O_2 + 2KI + 2H_2O \rightarrow 2\mathbf{E}OH + I_2 + 2KOH$$

- $\mathbf{E}_2O_2$ в ролі відновника

$$2KMnO_4 + 5\mathbf{E}_2O_2 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + 5\mathbf{E}_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

4.4.3. Сполуки з галогенами

Всі галогеніди **E**Г – безбарвні кристалічні речовини, як правило з іонною граткою (LiF – октаедрична, CsCl, CsBr та CsI – кубічна об'ємноцентрована). Вони добре розчиняються у воді, за виключенням LiF і CsI. Галогеніди термічно стійкі, темература їх плавлення зменшується від фторидів до іодидів (табл. 4.4). В табл. 4.5 надано термодинамічні константи галідів.

Способи одержання. Лужні метали утворюють галогеніди та полігалогеніди. В ряді Li – Cs стійкість полігалогенідів збільшується.

Таблиця 4.4 – Температура плавлення галідів лужних металів, °С

Галоген	Елемент		
	Li	Rb	Cs
F	849	795	703
Cl	610	723	645
Br	550	692	638
I	469	656	632

Таблиця 4.5 – Темодинамічні константи галідів лужних металів

Речовина	ΔH_f°, кДж/моль	ΔG_f°, кДж/моль	$S°$, Дж/(моль·К)
LiF (к)	–612,1	–584,1	35,9
LiCl (к)	–408,3	–384,0	59,3
LiBr (к)	–350,3	–338,9	66,9
LiI (к)	–271,1	–266,9	75,7
RbF (к)	–549,3	–523,4	75,3
RbCl (к)	–430,6	–405,8	91,6
RbBr (к)	–389,2	–378,1	112,3
RbI (к)	–328,4	–325,5	118,0
CsF (к)	–530,9	–505,4	79,0
CsCl (к)	–433,0	–404,2	90,0
CsBr (к)	–394,6	–383,3	121,0
CsI (к)	–351,3	–333,5	130,0

Галогеніди отримують або синтезом з елементів:

$$2\mathbf{E} + \Gamma_2 \rightarrow 2\mathbf{E}\Gamma,$$

або в результаті реакцій витискування:

$$2\mathbf{E}Br + Cl_2 \rightarrow 2\mathbf{E}Cl + Br_2$$

Одержати полігалогеніди можна за схемою

$$\Gamma_2 + \mathbf{E}\Gamma \rightarrow \mathbf{E}\Gamma(\Gamma_2)$$

Хімічні властивості. У водних розчинах гідролізують тільки фториди:

$$\mathbf{E}F + H_2O \rightarrow \mathbf{E}OH + HF$$

Бромідам і іодидам притаманні відновні властивості, хлориди окиснюються під дією сильних окисників:

$$4KI + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4KOH + 2I_2$$

$$10KCl + 2KMnSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Cl_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

4.4.4. Інші сполуки (нітриди, карбіди, сульфіди)

Нітриди. При звичайних умовах з азотом (у присутності слідів води) реагує тільки літій, більш енергійно реакція перебігає при нагріванні:

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$$

Інші лужні метали утворюють нітриди при дії електричного розряду

$$6\mathbf{E} + N_2 \xrightarrow{\text{розряд}} 2\mathbf{E}_3N_{\text{(пара)}}$$

Нітриди – інтенсивно забарвлені сполуки червоного кольору. Вони стійкі тільки в сухому повітрі, бо водою і спиртами розкладаються з утворенням амоніаку:

$$\mathbf{E}_3N + 3H_2O \rightarrow 3\mathbf{E}OH + NH_3$$

Нітриди взаємодіють з воднем (≈ 120 °C):

$$\mathbf{E}_3N + 3H_2 \rightarrow 3\mathbf{E}H + NH_3$$

Розплавлені лужні метали в атмосфері амоніаку утворюють аміди:

$$2\mathbf{E} + 2NH_3 \rightarrow 2\mathbf{E}NH_2 + H_2$$

Подібні реакції можливі і при застосуванні замість газоподібного NH_3 зрідженого амоніаку (при $t < -33$ °C). Сполуки, що при цьому утворюються, викликають темно-синє забарвлення рідини, тобто розчину амідів у надлишку амоніаку. Такі розчини добре проводять електричний струм.

Карбіди. Це безбарвні кристалічні сполуки з високою хімічною активністю, яка зростає від літію до цезію. Тільки карбід літію можна одержати безпосередньо при взаємодії літію з вуглецем:

$$2Li + 2C \rightarrow Li_2C_2$$

Карбіди інших елементів одержують непрямим шляхом:

$$2\mathbf{E} + C_2H_2 \rightarrow \mathbf{E}_2C_2 + H_2$$

$$C_2H_2 + 2NaNH_2 \rightarrow \mathbf{E}_2C_2 + 2NH_3$$

Сполуки s^1 – елементів з карбоном не дуже стійкі до нагрівання та легко розкладаються водою з утворенням лугу:

$$\mathbf{E}_2C_2 + 2H_2O \rightarrow 2\mathbf{E}OH + C_2H_2,$$

тобто виявляють основні властивості. Оскільки карбіди цих елементів можна розглядати як похідні ацетилену $H-C\equiv C-$, то їх відносять до класу ацетиленідів.

Сульфіди. Сульфіди $\mathbf{E}_2S$ – безбарвні кристалічні сполуки з іонною граткою. Промисловий спосіб їх одержання полягає у прожарюванні сульфатів з вугіллям:

$$4C + \mathbf{E}_2SO_4 \xrightarrow{t} 4CO + \mathbf{E}_2S$$

У воді $\mathbf{E}_2S$ добре розчиняються і частково гідролізують:

$$\mathbf{E}_2S + H_2O \rightarrow \mathbf{E}OH + \mathbf{E}HS$$

Сульфіди є сильними відновниками:

$$\mathbf{E}_2S + I_2 \rightarrow 2\mathbf{E}I + S$$

4.5. Гідроксосполуки

Гідроксиди $\mathbf{E}OH$ – кристалічні речовини білого кольору, відносно легкоплавкі, термічно дуже стійкі. При нагріванні вони випаровуються без втрати води, тільки Li втрачає воду і утворює Li_2O. Гідроксиди мають високу розчинність у воді, за винятком LiOH, добре розчиняються в спиртах, наприклад в метанолі (CH_3OH) та етанолі (C_2H_5OH). В ряду

LiOH–CsOH розчинність зростає. В табл. 4.6 наведено термодинамічні константи гідроксидів.

Способи одержання. Гідроксиди одержують із застосуванням реакції обміну між розчинами сульфатів лужних металів і гідроксидом барію:

$$\mathbf{E}_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2\mathbf{E}OH,$$

а також електролізом водних розчинів відповідних хлоридів:

$$2\mathbf{E}Cl + 2H_2O \rightarrow H_2 + Cl_2 + 2\mathbf{E}OH$$

Таблиця 4.6 – Темодинамічні константи гідроксидів лужних металів

Речовина	ΔH_f°, кДж/моль	ΔG_f°, кДж/моль	$S°$, Дж/(моль·К)
$LiOH_{(к)}$	–487,2	–442,2	42,8
$LiOH_{(р)}$	–508,7	–	–
$RbOH_{(к)}$	–413,8	–364,0	79,5
$CsOH_{(к)}$	–406,7	–362,3	93,3

Хімічні властивості. У водних розчинах гідроксиди лужних металів дисоціюють практично повністю і тому належать до сильних основ, які називають лугами. Вони поглинають з повітря оксид карбону (IV) та вологу (крім LiOH) з утворенням карбонатів або кристалогідратів:

$$2\mathbf{E}OH + CO_2 \rightarrow \mathbf{E}_2CO_3 + H_2O$$

$$\mathbf{E}OH + H_2O \rightarrow \mathbf{E}OH \cdot H_2O$$

У розплавлений стан, за винятком LiOH, гідроксиди металів переходять без розкладання:

$$2LiOH \xrightarrow{t} Li_2O + H_2O$$

При плавленні **E**OH руйнують скло та фарфор:

$$2\mathbf{E}OH + SiO_2 \xrightarrow{t} \mathbf{E}_2SiO_3 + H_2O,$$

а при доступі кисню – платину. Тверді гідроксиди і їхні концентровані розчини руйнують живі тканини.

4.6. Солі кисневмісних кислот

Сульфати. З розчинів простого сульфату літій кристалізується зазвичай у вигляді моногідрату $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Встановлено також, що літій, подібно до всіх інших лужних металів, утворює кислу сіль $LiHSO_4$, яка при нагріванні переходить у піросульфат $Li_2S_2O_7$.

$$2LiHSO_4 \xrightarrow{t} Li_2S_2O_7 + H_2O$$

$$Li_2S_2O_7 \rightarrow Li_2SO_4 + SO_3$$

В органічних розчинниках (спирт, піридин, ацетон, метил- і етилацетат та ін.) Li_2SO_4 не розчиняється. Сульфат літію утворює подвійні і типово комплексні солі з сульфатами інших лужних металів та амонію, а також і рядом сульфатів двохвалентних металів. Сульфати лужних металів добре розчиняються у воді (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Розчинність солей літію, рубідію і цезію

Сіль	Розчинність, г/100 г води		
	0 °C	20 °C	100 °C
Li_2SO_4	35,3	34,3	29,2
Rb_2SO_4	36,4	48,2	81,8
Cs_2SO_4	167,1	178,7	220,3
$LiNO_3$	53,4	75	234
$RbNO_3$	10,5	53,3	452
$CsNO_3$	9,33	23,0	197,0
Li_3PO_4	0,022	0,034	
Li_2CO_3	1,54	1,33	0,72
Rb_2CO_3	234,7	249,3	
Cs_2CO_3	273,0	308,3	
$LiClO_4$	42,7	56,3	
$RbClO_4$	2,1	5,4	62,8
$CsClO_4$	2,5	6,2	79,0

Сульфат літію можна одержати при взаємодії розчину H_2SO_4 з металічним літієм, його оксидом або гідроксидом, але переважно Li_2SO_4 отримують реакцією між Li_2CO_3 і H_2SO_4.

Сульфати рубідію і цезію є ізоморфними. Серед сульфатів лужних металів вони вирізняються найвищими температурами плавлення, що становлять 1074 та 1019 °С відповідно, а також високою леткістю. За леткістю солі можна подати ранжованим рядом:

$$Cs_2SO_4 > Cs_2CO_3 \geq Cs_3PO_4 > CsNO_3 \geq CsCl$$

Сульфати рубідію і цезію утворюють з сульфатами літію і натрію декілька подвійних сполук: $Rb_2SO_4{\cdot}Li_2SO_4$ і $Cs_2SO_4{\cdot}Li_2SO_4$, $Cs_2SO_4{\cdot}Na_2SO_4$ та $Cs_2SO_4{\cdot}Li_2SO_4{\cdot}3H_2O$, а також $Rb_2SO_4{\cdot}5Li_2SO_4$ і $Cs_2SO_4{\cdot}5Li_2SO_4$. При нагріванні вище за 235 °С сполука $Cs_2SO_4{\cdot}3Li_2SO_4{\cdot}3H_2O$ зневоднюється з одночасним розкладанням:

$$2[Cs_2SO_4{\cdot}3Li_2SO_4{\cdot}3H_2O] \xrightarrow{t} Cs_2SO_4{\cdot}5Li_2SO_4 + Cs_2SO_4{\cdot}Li_2SO_4 + 6H_2O$$

Найпростіший метод одержання сульфатів рубідію і цезію полягає у нейтралізації 50 %-вої сульфатної кислоти 30– 40 %-вим водним розчином карбонатів або гідроксидів цих металів до pH = 8–9 з наступним випарюванням до появи перших кристалів.

Сульфати (IV). Означені солі є вельми гігроскопічними речовинами, які через недостатню стійкість легко окиснюються на повітрі. З водних розчинів сульфіт літію виділяють у вигляді декількох кристалогідратів типу $Li_2SO_3{\cdot}nH_2O$ (n = 6; 2 или 1). Сульфіти рубідію і цезію легко окиснюються у водному розчині до сульфатів, а також відновлюються, наприклад, дрібнодисперсним цинковим порошком до дитіонітів $\mathbf{E}_2S_2O_4$.

Одержують $\mathbf{E}_2SO_3$ пропусканням SO_2 через водну суспензію $\mathbf{E}_2CO_3$.

Нітрати. Нітрат літію вельми гігроскопічний, добре розчиняється у воді, легко утворює пересичені розчини; розчинність стрімко зростає з підвищенням температури.

При 600 °С $LiNO_3$ починає руйнуватись з виділенням кисню і оксидів нітрогену. Імовірно, проміжним продуктом при термічному розкладанні є

нітрат (III) літію, оскільки в деякому температурному інтервалі може мати місце реакція

$$2LiNO_3 \leftrightarrows 2LiNO_2 + O_2$$

Нітрат літію легко розчиняється в багатьох органічних розчинниках (етанолі, ацетоні, піридині) та рідкому амоніаку. Одержують його взаємодією гідроксиду або карбонату літію з розведеною нітратною кислотою з наступним глибоким випарюванням розчину та нагріванням сольового залишку у вакуумі до 200 °С.

Термічне розкладання нітратів рубідію і цезію з виділенням кисню відбувається за температур, що перевищують температури їх плавлення, і починається у нітрату рубідію при 430 °С, а нітрату цезію – 490 °С:

$$2CsNO_3 \xrightarrow{t} 2CsNO_2 + O_2$$

При температурах вище за 700 °С спостерігається одночасне виділення азоту і кисню:

$$2RbNO_3 \xrightarrow{t} Rb_2O + N_2 + 5/2O_2$$

Обидві реакції ендотермічні, але в присутності металів з високою ентальпією згоряння перебігають високоекзотермічні реакції, які часто супроводжуються вибухом:

$$3RbNO_3 + 5Al \xrightarrow{t} 3RbAlO_2 + Al_2O_3 + 3/2N_2$$

Нітрати мають низьку розчинність у спиртах, піридині, етері, діоксані та кетонах.

Нітрати (III). Нітрат (III) літію з водних розчинів кристалізується у вигляді $LiNO_2 \cdot H_2O$ – незабарвлених голкоподібних кристалів. Подібно до нітратів (III) інших лужних металів, $LiNO_2$ можна одержувати відновленням відповідного нітрату.

Нітрати (III) рубідію і цезію є сполуками з низькою розчинністю в абсолютному етанолі та майже нерозчинними в ацетоні. У водних розчинах легко окиснюються киснем повітря. Для виробництва нітратів (III) за-

пропоновано декілька методів, зокрема іонообмінна взаємодія у водних розчинах $\mathbf{E}_2SO_4$ і $Ba(NO_2)_2$; $\mathbf{E}_2CO_3$ і $Ba(NO_2)_2$; **E**OH і C_2H_5ONO; **E**OH і NO.

Ортофосфати. Ортофосфат літію – одна з найменш розчинних солей літію (табл. 4.7), яка проте легко розчиняється в сильних кислотах, складніше в ацетатній.

Ортофосфат літію одержують за реакцією

$$3LiX + Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Li_3PO_4 + 3NaX + H_2O$$

Незначну розчинність фосфату літію використовують у ряді технологічних процесів для довилучення літію з маточних розчинів. Для подальшого переведення Li_3PO_4 в розчинні сполуки літію застосовують наступні реакції:

$$2Li_3PO_4 + 3CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3Li_2O$$

$$2Li_3PO_4 + 3CaCl_2 \xrightarrow{t} Ca_3(PO_4)_2 + 6LiCl$$

Ортофосфат літію утворює дві кислі солі: моно- та дигідрофосфат літію.

Ортофосфати рубідію і цезію виділяють з розчинів у вигляді гідратованих кристалів $\mathbf{E}_3PO_4 \cdot 4H_2O$, які розчиняються у воді з лужною реакцією.

Карбонати. Розчинність карбонату літію значно нижча, ніж будь-якого з карбонатів лужних металів, Li_2CO_3 не утворює кристалогідратів. У водному розчині ця сіль поступово гідролізується, внаслідок чого pH насиченого розчину дорівнює 11. При пропусканні карбон (IV) оксиду через водну суспензію Li_2CO_3 відбувається розчинення солі внаслідок утворення більш розчинного гідрокарбонату літію:

$$Li_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrows 2LiHCO_3$$

У спирті, ацетоні, етилацетаті і багатьох інших розчинниках Li_2CO_3 не розчиняється. При нагріванні Li_2CO_3 з магнієм або алюмінієм відбувається відновлення до металу:

$$Li_2CO_3 + Mg \leftrightarrows 2Li + MgO + CO_2$$

$$3Li_2CO_3 + 2Al \leftrightarrows 6Li + Al_2O_3 + 3CO_2$$

Чистий Li_2CO_3 можна одержати при пропусканні CO_2 через розчин LiOH. У промисловості цю сіль одержують дією поташа або соди на розчини солей літію при температурах, близьких до температури кипіння.

Карбонати рубідію та цезію утворюють цілу низку кристалогідратів, які легко розчиняються у воді (див. табл. 4.7). Гідрокарбонати можна виділити у вигляді безводних кристалів при перепусканні карбон (IV) оксиду через 13–20 %-вий водний розчин карбонатів.

Перхлорати. Перхлорат літію – безбарвна гігроскопічна сполука, що добре розчиняється у воді та розкладається при температурі понад 400 °С відповідно до рівняння

$$LiClO_4 \xrightarrow{t} LiCl + 2O_2$$

$LiClO_4$ можна одержати взаємодією Li_2CO_3 з хлорною кислотою або розчиненням у ній Li_2O.

Перхлорати рубідію і цезію диморфні. Вони стійкі у повітрі і водних розчинах. Їх розчинність в органічних розчинниках суттєво залежить від вмісту в них залишкової води. Для одержання перхлоратів рубідію і цезію застосовують різноманітні методи, зокрема нейтралізацію водних розчинів гідроксидів і карбонатів хлорною кислотою, обмінні реакції сульфатів лужних металів і хлоратів барію та ін.

4.7. Способи одержання

Для одержання металічного літію в теперішній час застосовують два методи: електроліз сольових розплавів і вакуум-процес. Металічнй Li високої чистоти одержують електролізом розплаву суміші LiCl–KCl у співвідношенні 1 : 1. Температура плавлення такої суміші становить 450 °С, тоді як чистий хлорид літію плавиться лише при 606 °С. Процес ведуть при 500 –550 °С в залізних тиглях, футерованих магнезітом, роль катода відіграє тонкий залізний стрижень. Краплі розплавленого металу збирають з нижнього кінця катода, що лише ледь торкається поверхні розплаву, і вичерпують за допомогою дірчатої ложки.

Вакуумний метод одержання літію полягає у відновленні суміші оксиду літію з оксидом кальцію шляхом взаємодії з алюмінієм або феросиліцієм. Суміш брикетують і нагрівають у трубчастій вакуум-печі (вакуум 10^{-6} мм рт. ст.) впродовж 15 годин. При цьому перебігають реакції:

$$2Li_2O + 2CaO + Si \rightarrow 4Li + SiO_2 \cdot 2CaO$$

$$3Li_2O + CaO + 2Al \rightarrow 6Li + Al_2O_3 \cdot CaO$$

Металічний літій осаджується на кінці трубчастох печі, що охолоджують водою. Вихід літію тим вищий, чим вище температура реакції.

Для одержання металічного рубідію і цезію можна застосовувати електроліз розплавлених солей, однак такий процес супряжений з ускладненнями внаслідок високої реакційної здатності Cs і Rb, та крім того, з досить значним втратами. Тому частіш застосовують відновлення сполук рубідію і цезію металами.

Одним з найбільш доцільних виявився метод Гакшпіля, який полягає у відновленні хлоридів Cs або Rb у вакуумі (1–5 мм рт. ст.) при 700 – 800 °C протягом 3– 4 годин взаємодією з Ca або CaC_2. Відновлені Cs і Rb у вакуумі є більш леткими, ніж Ca, тому випаровуються з реакційної камери і накопичуються у вертикальній скляній трубці та виводяться з реактора. Застосовують також відновлення Li, Cs та Rb не тільки з їх хлоридів, а й оксидів або карбонатів алюмінієм, кальцієм, магнієм при нагріванні у вакуумі:

$$2Li_2O + Si(Al) \xrightarrow{t} 4Li + SiO_2(Al_2O_3)$$

$$2CsCl + Ca \xrightarrow{t} 2Cs\uparrow + CaCl_2$$

$$Rb_2CO_3 + 3Mg \xrightarrow{t} 2Rb\uparrow + 3MgO + C$$

4.8. Електрохімічні властивості

Фізико-хімічні властивості літію (значний від'ємний електродний потенціал у поєднанні з низькою питомою густиною) зумовили його широке застосування як електродного матеріалу хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ). Наведені на рис.4.4 розрядні характеристики різних типів

джерел свідчать про значні переваги літієвих ХДЕЕ у порівнянні не тільки з традиційними сульфатнокислотними або лужними кадмій-нікелевими системами, а навіть і сучасними метал-гідридними. Зазначимо, що в поточний час світова промисловість виробляє в значних кількостях як первинні літієві елементи живлення, так і літієві акумулятори – літій-іонні, літій-іон – полімерні, а також з металевою оборотністю.

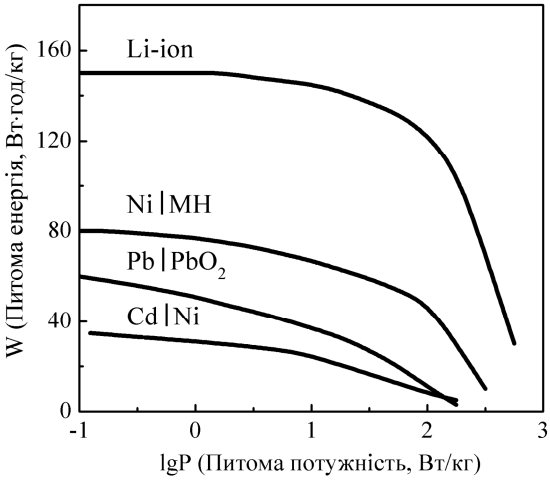


Рис. 4.4. Розрядні характеристики різних типів хімічних джерел струму

Електрохімічна поведінка гідридів лужних металів обумовлює існування декількох окисно-відновних систем у водному розчині, потенціали яких наведено в табл. 4.8.

Катодне відновлення катіонів лужних металів у неводних органічних розчинах являє собою, головним чином, одноелектронний процес з утворенням відповідного металу, який може брати участь у різних вторинних реакціях з розчинником, слідами води, домішками. Лужні метали можуть виявляти свою активність навіть в апротонних розчинах.

Область потенціалів відновлення іонів лужних металів у більшості органічних розчинників достатньо широка, при цьому потенціали окремих іонів значно більше віддалені один від одного, ніж у водних розчинах, що можна використовувати для їх розділення.

Таблиця 4.8 – Потенціали окисно-відновних систем

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал E, В
Літій	
$LiH \rightarrow Li + H^+ + e$	0,726 – 0,0591 pH
$LiH \rightarrow Li^+ + H^+ + 2e$	–1,161 – 0,0295 pH + 0,0295 lg[Li^+]
$Li \rightarrow Li^+ + e$	–3,045 + 0,0591 lg[Li^+]
Рубідій	
$RbH \rightarrow Rb + H^+ + e$	0,317 – 0,0591 pH
$RbH \rightarrow Rb^+ + H^+ + 2e$	–1,304 – 0,0295 pH + 0,0295 lg[Rb^+]
$Rb \rightarrow Rb^+ + e$	–2,925 + 0,0591 lg[Rb^+]
Цезій	
$CsH \rightarrow Cs + H^+ + e$	0,317 – 0,0591 pH
$CsH \rightarrow Cs^+ + H^+ + 2e$	–1,304 – 0,0295 pH + 0,0295 lg[Cs^+]
$Cs \rightarrow Cs^+ + e$	–2,923 + 0,0591 lg[Cs^+]

Швидкість відновлення іонів лужних металів закономірно зростає від Li^+ до Cs^+ в більшості досліджених розчинників. Наприклад, в диметилсульфоксиді ДМСО відновлення іона Li^+ відбувається повільно (необоротно), а Rb^+ і Cs^+ – швидко і оборотно. Заміна рідкого електрода (ртутного) на твердий (літієвий) призводить до суттєвого зниження швидкості електродного процесу і зростанню його необоротності. Найсуттєвіше на кінетичні параметри катодної реакції (константу швидкості, коефіцієнт переносу, густину струму обміну, коефіцієнт дифузії) впливає природа фонового електроліту, зокрема його катіона, серед яких ПТБА – перхлорат тетрабутиламонію і ПТЕА – перхлорат тетраетиламонію. Що ж до природи розчинника, в ролі яких досліджували ацетонітрил АН, диметилацетамід ДМА, диметилформамід ДМФ, нітрометан НМ, пропіленкарбонат ПК і ТМФ, то із зростанням його основності потенціали напівхвиль відновлення іонів $E_{1/2}$ зсуваються у більш від'ємну область. Енергія активації електровідновлення іонів лужних металів в деяких розчинниках стновить близько 40 кДж/моль.

Анодну поведінку і корозійну стійкість лужних металів, головним чином – літію, в апротонних розчинниках досліджували у зв'язку з їх використанням як електродного матеріалу хімічних джерел енергії. За відсутності вологи в таких розчинниках літієвий електрод є оборотним, а відповідна електрохімічна реакція – одноелектронна:

$$\mathrm{Li} \leftrightarrows \mathrm{Li}^{+} + e$$

Однак аналіз поляризаційних залежностей літієвого електрода свідчить про наявність двох ділянок електрохімічної активності. Перша характеризується низькими струмами обміну, на анодній поляризаційній кривій їй відповідає граничний струм. Причина цього полягає в утворенні на поверхні літієвого електрода слаборозчинних в електроліті оксидних, гідроксидних або сольових плівок при взаємодії його з залишками води, домішками, а іноді і компонентами електроліту. Утворена внаслідок такої взаємодії плівка захищає літієвий електрод від корозії. Анодне розчинення при високих густинах струму (друга ділянка електрохімічної активності) є результатом часткового або повного руйнування плівки, чим і пояснюється зростання стандартної густини струму обміну. Для ряда розчинників (НМ, БЛ, ЕК, ПК) проведені дослідження свідчать, що високі густини струму можуть бути одержані в розчинниках з низьким дипольним моментом. Ефективність анодного окиснення літію для даного розчиннника суттєво залежить і від природи аніона. Так, в ПК вона зростає в ряду $\mathrm{Cl}^{-} < \mathrm{AlCl}_4^{-} < \mathrm{BF}_4^{-} < \mathrm{ClO}_4^{-}$.

З усіх класів органічних розчинників для електроосадження лужних металів найперспективнішими є апротонні, найбільш стійкі по відношенню до відновлюваного металу. Для електроосадження звичайно застосовують прості солі лужних металів або, у випадку їх недостатньої розчинності і ступеня дисоціації, подвійні солі з галогенідами алюмінію, фосфору, бору. У ролі універсального розчинника, придатного для виділення всіх лужних металів при кімнатній температурі, може бути застосований ПК і змішані розчинники на його основі. Найкращі покриття з високим виходом

за струмом одержані при осадженні лужних металів із розчинів їх солей з аніонами ClO_4^-, PF_6^-, BF_4^- і, частково, $AlCl_4^-$. Концентрація солі становить приблизно 1 моль на кілограм електроліту, густина струму 1–10 мА/см^2. При електролізі в таких умовах утворюються дрібнокристалічні покриття лужними металами дуже високої чистоти.

Електроосадження літію досліджено в таких розчинниках, як АН, ФА, ДМАА, ДМФ, диетилформамід, ДМСО, ТГФ, ПК, АЦ, їх сумішах та ін. Вихід за струмом залежить від концентрації солі літію в електроліті та густини струму поляризації, але завжди менше 100 %. Так, наприклад, оптимальні характеристики процесу електроосадження літію з хлоридних розчинів у ДМФ з використанням нікелевого катода і графітового анода наступні: c(LiCl) = 4,25– 42,5 г/л, катодна густина струму 0,25 – 0,75 А/дм^2, вихід за струмом 52–78 %.

Для розчинів електролітів на основі солі LiCl вихід за струмом зростає в ряду ДМСО < ДМФ < АН < ДМА, а з $LiClO_4$ – в ряду АН < ДМФ < ДМСО < ДМА і завжди менше 100 %.

Електроосадження літію на срібло і платину супроводжується сплавоутворенням, тоді як сплави не утворюються при осадженні літію на нікель і нержавіючу сталь. Сплавоутворення поліпшує зчеплення літієвого осаду з основою, тому при виготовленні літієвих електродів для хімічних джерел енергії на нікелеву сітку часто наносять срібло.

4.9. Пакування і зберігання

Висока хімічна активність літію, рубідію і цезію потребує особливих умов зберігання, пакування і поводження з цими металами. Особливо небезпечні в пожарному відношенні є плавлення, розливання і переплавлення лужних металів. Палаючий метал необхідно засипати спеціально виготовленою сумішшю, що складається на 80–98 % з інертного матеріалу (графіт, хлорид натрію), органічних речовин (тверда смола, змішана з поліетиленом) і незначних (2–10 %) домішок стеаратів і тальку. Гасіння полум’я може бути також виконано сухим хлоридом натрію або кальцинованою содою.

Розфасований літій зберігають в герметично закоркованих сталевих коробках під шаром пастоподібної маси з парафіну і мінерального масла або в оболонках з алюмінію і міді. Дозволяється зберігання літію під шаром газоліну або петролейного етеру (густина 0,56 г/см^3) в заповнених доверху і добре закоркованих сосудах.

Рубідій і цезій зберігають в ампулах із скла типу пірекс в атмосфері аргону або сталевих банках під шаром зневоженого мінерального масла (вазелінового, парафінового і т.ін.) або нормального декану. При зберіганні під шаром гасу зазвичай спострерігається поверхневе окиснення металу.

Перед застосуванням металів мінеральне масло (або гас) змивають з поверхні петролейним етером або бензолом, сліди яких видаляють випарюванням у вакуумі.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази літію, цезію та рубідію.
2. Які фізичні властивості літію, цезію та рубідію дозволяють розглядати їх як елементи однієї підмножини?
3. Які способи одержання літію, цезію та рубідію в металічному стані вам відомі? В чому вони полягають?
4. Наведіть типові реакції лужних металів з простими речовинами.
5. Наведіть типові реакції s^1-елементів з найважливішими реагентами.
6. Які електрохімічні властивості s^1-елементів?
7. У чому полягають особливості зберігання та роботи з металевими зразками s^1-елементів?
8. Надайте характеристику бінарним сполукам s^1-елементів з гідрогеном.
9. Надайте характеристику бінарним сполукам s^1-елементів з оксигеном.
10. Охарактеризуйте галогеніди s^1-елементів: способи одержання та хімічні властивості.
11. Які властивості притаманні гідроксосполукам s^1-елементів?
12. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічних схемах рис. 4.1 – 4.2.

Розділ 5. Хімія Be

Берилій – легкий рідкісний метал, один з найлегших і найстійкіший з тих, що стійкі у повітрі. Елемент ***берилій*** був відкритий у мінералі берилі Л. Вокеленом в 1797 р. Він належить до II групи періодичної системи.

5.1. Розповсюдження, назви мінералів

Відомо більше тридцяти мінералів, до складу яких входить берилій, однак тільки три з них мають практичне значення: берил $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, фенакіт $2BeO \cdot SiO_2$ і бертрандит $4BeO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$.

Деякі мінерали берилію вирізняються яскравим і чистим забарвленням та віднесені до коштовного і напівкоштовного каміння (зелений смарагд, темний смарагд, блакитний аба синьо-зелений аквамарин, александрит (хризоберил) $BeO \cdot Al_2O_3$).

Головним мінералом, з якого в основному видобувають берилій, є ***берил*** $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, теоретичний вміст в якому BeO дорівнює 14 % (або 5 % Be). Світові запаси берилу зосереджені в Бразильских, Колумбійських, Австралійських, Південно-Африканських, Мадагаскарських та Аргентинських копалинах. У Західній Європі берил видобувають у Португалії, частково в Скандинавії. Найвищій вміст берилію в фенакіті $2BeO \cdot SiO_2$ (до 45,5 % BeO), однак промислового значення цей мінерал не набув.

У другій половині XX сторіччя у США було виявлено досить значне родовище ***гельвіну*** $R_4Be_3Si_3O_{12}S$ (де R – манган, який може заміщатись залізом або цинком). Мінерал містить 12–15 % BeO.

Найбільш багаті берилові концентрати містять від 11 до 13 % берилію у вигляді BeO. Головне завдання технології одержання берилію поля-

гає у відокремленні відносно малої кількості берилію від домінуючих сполук кремнезему і глинозему (рис. 5.1).

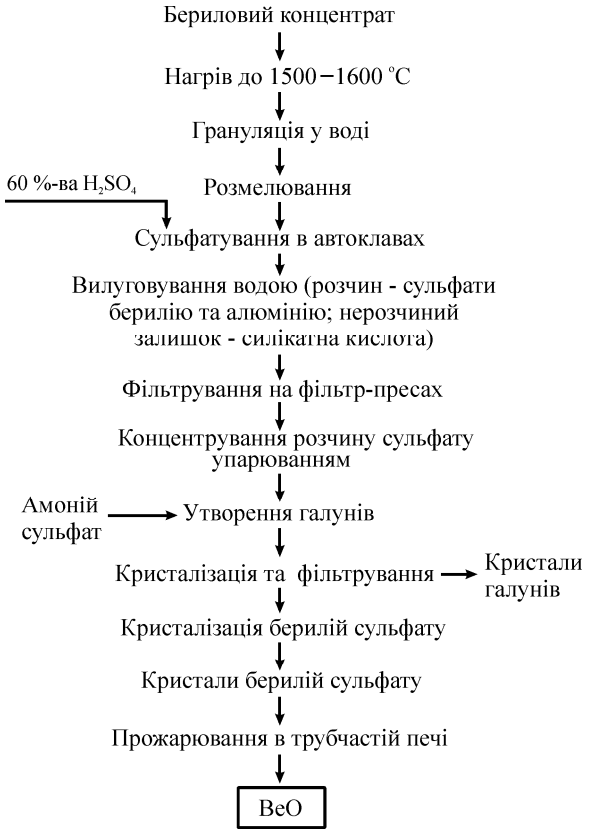


Рис. 5.1. Технологічна схема переробки берилового концентрату

5.2. Будова атома. Фізичні властивості

У зовнішньому і розташованому безпосередньо під ним електронних шарах атома берилію міститься по два електрони. Електрони зовнішнього шару відносно легко відщеплюються від атома, який перетворюється в позитивний двохзарядний катіон. Внаслідок цього радіус атома, а особливо – іона берилію, непропорційно малий, енергія його іонізації велика, а

кристалічна гратка дуже міцна. Відбитком цього є висока температура плавлення і значна ентальпія атомізації (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Головні властивості берилію

Будова зовнішнього електронного шару атома	$2s^2$
Відносна атомна маса	9,013
Радіус атома, нм	0,113
Радіус іона Be^{2+}, нм	0,034
Стандартна ентальпія атомізації металу при 25 °С, кДж на 1 моль атомів	320,5
Густина, г/см^3	1,85
Температура плавлення, °С	1285
Температура кипіння, °С	2970
Питомий електричний опір при 25 °С, мкОм·м	4,2
Стандартний електродний потенціал реакції $Be^{2+} + 2e = Be$, В	–1,847

5.3. Хімічні властивості простої речовини

Берилій – не типовий представник своєї підгрупи, з водою він практично не взаємодіє через утворення захисної оксидної плівки. Подібно до алюмінію він амфотерний – розчиняється в кислотах і лугах з утворенням комплексів катіонного або аніонного типу, наприклад:

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

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

Метал Be є доволі сильним відновником, легко реагує з більшістю неметалів, а також з кислотами і лугами (рис. 5.2).

Концентровані нітратна і сульфатна кислоти на холоду пасивують берилій. Розчинність в оксалатній кислоті зростає пропорційно підвищен-

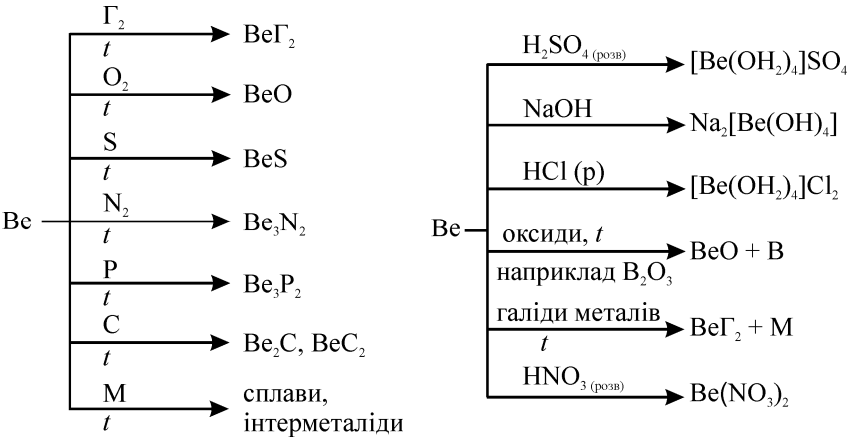
ню її концентрації. Подібно до алюмінію берилій взаємодіє з розплавами лугів і лужних карбонатів з утворенням берилатів

$$Be + 2NaOH \rightarrow Na_2BeO_2 + H_2$$

$$Be + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2BeO_2 + CO$$

Розчиняється берилій і у водному розчині гідрофториду амонію

$$Be + 2NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2BeF_4 + H_2$$



а *б*

Рис. 5.2. Схеми реакцій берилію з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

5.4. Бінарні сполуки

5.4.1. Сполуки з гідрогеном

Гідрид берилію – тверда речовина білого кольору, за кімнатної температури є полімерною сполукою.

Таблиця 5.2 – Темодинамічні функції гідриду берилію

Речовина	ΔH_f°, кДж/моль	ΔG_f°, кДж/моль	S°, Дж/(моль·К)
$BeH_{2\ (к)}$	125	115,7	173

Способи одержання. Гідрид берилію отримують за реакцією, що перебігає у розчині етеру:

$$BeCl_2 + 2LiH \rightarrow BeH_2 + 2LiCl,$$

або взаємодією етерного розчину диметилберилію з алюмогідридом літію:

$$Be(CH_3)_2 + LiAlH_4 \rightarrow BeH_2 + LiAlH_2(CH_3)_2$$

Хімічні властивості. Сполука BeH_2 – сильний відновник, розпадається на вихідні елементи при нагріванні до 125 °С:

$$BeH_2 \xrightarrow{t} Be + H_2$$

Вода розкладає його на гідроксид і вільний водень:

$$BeH_2 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + 2H_2$$

З інших характерних для гідриду берилію окисно-відновних реакцій можна навести наступні:

$$BeH_2 + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + 2H_2$$

$$BeH_2 + 2Cl_2 \rightarrow BeCl_2 + 2HCl$$

5.4.2. Сполуки з оксигеном

BeO – біла, тугоплавка амфотерна речовина з ковалентним полярним зв'язком. Пероксид BeO_2 невідомий. В табл. 5.3 наведено термодинамічні функції оксиду.

Таблиця 5.3 – Термодинамічні функції оксиду берилію

Речовина	$\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G°_{f,298}$, кДж/моль	$S°_{f,298}$, Дж/(моль·К)
$BeO_{(к)}$	–598	–582,5	14,1

Способи одержання. Промисловий спосіб одержання оксиду полягає у термічному розкладанні гідроксиду:

$$Be(OH)_2 \xrightarrow{t} BeO + H_2O$$

Хімічні властивості. BeO взаємодіє як з кислими, так і з основними оксидами:

$$2BeO + SiO_2 \rightarrow Be_2SiO_4$$

$$BeO + CaO \rightarrow CaBeO_2$$

З водою BeO практично не взаємодіє, але при нагріванні розчиняється у кислотах:

$$BeO + 2HCl + 3H_2O \rightarrow [Be(H_2O)_4]Cl_2$$

Оксид берилію є амфотерним, отже, розчиняється і в лугах:

$$BeO + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2[Be(OH)_4]$$

$$BeO + 2KOH \xrightarrow{\text{сплавлення}} K_2BeO_2 + H_2O$$

Реакційна здатність BeO залежить від способу одержання і особливо від ступеня прожарювання. Підвищення температури прожарювання веде до збільшення розмірів зерен, тобто зменшення питомої поверхні, а відповідно, і хімічної активності.

Свіжопрожарений (не вище 500 °C) оксид BeO розчиняється в кислотах, навіть в розведених, і у водних розчинах лугів з утворенням відповідних солей і берилатів. BeO, прожарений при 1200–1300 °C, ще зберігає здатність до розчинення в мінеральних кислотах; а прожарений при температурі вище за 1800 °C або плавлений розчиняється тільки у фторидній кислоті. Здатен до розчинення в розплавлених лугах, лужних карбонатах і піросульфатах.

Вище 1000 °C реагує з хлором:

$$2BeO + 2Cl_2 \rightarrow 2BeCl_2 + O_2$$

Остання взаємодія перебігає значно легше в присутності вугілля:

$$BeO + Cl_2 + C \xrightarrow{t=600-800\,^\circ C} BeCl_2 + CO$$

Гідрохлорування оксиду відбувається за реакцією

$$BeO + 2HCl \leftrightarrows BeCl_2 + H_2O$$

при температурі 1000 –1200 °С. При охолодженні продуктів реакція іде у зворотному напрямку. Взаємодія з HCl при кімнатній температурі приводить до утворення чотириводного гідрату:

$$BeO + 2HCl + 3H_2O \leftrightarrows BeCl_2 \cdot 4H_2O$$

Оксид берилію при нагріванні взаємодіє з цілим рядом хлоридних сполук (фосгеном, тетрахлоридом карбону та ін.). Реакція

$$BeO + COCl_2 \leftrightarrows BeCl_2 + CO_2$$

починається при 500 °С, в інтервалі 450–700 °С взаємодія з тетрахлоридом карбону відбувається у відповідності до сумарного рівняння

$$2BeO + CCl_4 \rightarrow 2BeCl_2 + CO_2$$

Взаємодія з бромом відбувається значно складніше; відомості про взаємодію з йодом відсутні.

5.4.3. Сполуки з галогенами

Ці сполуки добре розчиняються у воді, більшість з них – безбарвні кристалічні речовини, з іонною граткою, термічно стійкі (табл. 5.4). Їх температура плавлення зменшується від фторидів до йодидів. Галогеніди схильні до утворення кристалогідратів, тобто є гігроскопічними речовинами. Окрім води, безводні хлориди, броміди та йодиди можуть поглинати амоніак, утворюючи амоніакати складу $BeF_2 \cdot 8NH_3$.

Таблиця 5.4 – Темодинамічні функції і температура плавлення галідів берилію

Речовина	ΔH_f°, кДж/моль	ΔG_f°, кДж/моль	S°, Дж/(моль·К)	Температура плавлення, °С
$BeF_{2\ (к)}$	–1010	–941	–45	800
$BeCl_{2\ (к)}$	–494	–468	63	415
$BeBr_{2\ (к)}$	–330	–88,3	16,3	508
$BeI_{2\ (к)}$	–165	–210	–130	490

Фторид берилію за властивостями відрізняється від властивостей інших його галогенідів. Ця відміна зумовлена різним характером зв'яку берилій – галоген. Зв'язок Be – F переважно іонний, зв'язки з іншими галогенами здебільшого ковалентні. Цим пояснюється стійкість чисто фторидних комплексів берилію і здатність хлоридів, бромідів і іодидів (але не фторидів) до утворення стабільних комплексів з нейтральними лігандами.

BeF_2 – одна з найбільш стійких сполук берилію, її можна одержати упарюванням розчину $Be(OH)_2$ у фтористій кислоті і подальшим висушуванням у струмені HF. Інший шлях одержання безводного фториду берилію полягає у взаємодії з газоподібним фтором, а також гідрофторуванні оксифториду або карбіду берилію:

$$Be_2C + 2F_2 \rightarrow 2BeF_2 + C$$

$$2BeO \cdot 5BeF_2 + 4HF \rightarrow 7BeF_2 + 2H_2O$$

У промисловості застосовують термічне розкладання фторберилату амонію:

$$(NH_4)_2BeF_4 \xrightarrow{t=900\,^\circ C} BeF_2 + 2NH_4F$$

Фторберилати. Вище йшла мова про здатність берилію до комплексоутворення, наприклад, з фтором. Фтороберилатні комплексні іони BeF^+, BeF_3^- та BeF_4^{2-} виявлені навіть у водних розчинах BeF_2. Комплексоутворення підсилюється у надлишку F^- і, зокрема, в розчинах фторидів лужних і лужноземельних металів. Комплексоутворення має ступінчастий характер:

$$Be^{2+} + F^- \rightarrow BeF^+$$

$$BeF^+ + F^- \rightarrow BeF_2$$

$$BeF_2 + F^- \rightarrow BeF_3^-$$

$$BeF_3^- + F^- \rightarrow BeF_4^{2-}$$

В розчинах комплексні аніони утворюють солі з лужними і лужноземельними катіонами. Відомі, наприклад, фтороберилати загального вигляду $M^{I}BeF_3$, $M_2^{I}BeF_4$, $M_3^{I}BeF_5$, $M^{II}BeF_4$. На застосуванні фтороберилатів

грунтується технологія розкривання берилієвих руд фторидними методами і технологія металотермічного одержання берилію. На відміну від BeF_2 всі інші фтороберилати в розплавленому стані, як і їх розчини, електропровідні.

Хлорид берилію – білі або дещо зеленуваті кристали, які одержують хлоруванням BeO із застосуванням різних хлорувальних реагентів.

Розплавлений $BeCl_2$ практично не проводить електричний струм. Додавання у розплав лужних хлоридів, у тому числі хлориду натрію, підвищує електропровідність і знижує температуру розплаву, що має суттєве значення для електролітичного виробництва берилію.

У воді $BeCl_2$ легко розчиняється з виділенням значної кількості теплоти. Він є схильним до гідролізу, хоча його ступінь залежить від pH розчину, а наявність хлоридної кислоти запобігає гідролізу.

Берилій не схильний до утворення хлоридних комплексів, на відміну від значно вищої здатності $BeCl_2$ до утворення комплексів з нейтральними аддендами (в протилежність BeF_2), яку можна проілюструвати на прикладі аміакатів. Відомі чотири аміакати хлориду берилію: $BeCl_2 \cdot 12NH_3$, $BeCl_2 \cdot 6NH_3$, $BeCl_2 \cdot 4NH_3$ та $BeCl_2 \cdot 2NH_3$, причому нижчі аміакати достатньо стійкі. Аналогічні комплекси одержані з багатьма органічними аддендами (піридином, ацетоном, етером, нітрилами та ін.).

Бромід і йодид берилію. І ту, і іншу сполуки одержують безпосередньою взаємодією берилію з галогеном при температурі близько 500 °C. Оскільки здатність до гідролізу галогенідів берилію зростає від фториду до йодиду, останній особливо зазнає впливу гідролізу, тому при його одержанні необхідно виключати можливість попадання вологи. Схильність до комплексоутворення з нейтральними аддендами зменшується від хлориду до йодиду, тому сполуки, подібні до дієтерату хлориду берилію, відомі лише для $BeBr_2$. Ця сполука $BeBr_2 \cdot 2[(C_2H_5)_2O]$ – надзвичайно активний каталізатор реакції бромування. Йодид берилію утворює аміакати трьох типів.

Бромід берилію в атмосфері CO_2 сублімує без розкладання, тому цю властивість можна використовувати для його очищення.

Хімічні властивості. Всі галогеніди сильно гідролізують:

$$BeCl_2 + H_2O \rightarrow BeOHCl + H^+ + Cl^-$$

При нагріванні утворюють оксосолі:

$$2BeF_2 + H_2O \rightarrow Be_2OF_2 + 2HF$$

Броміди та йодиди характеризуються відновними властивостями:

$$BeI_2 + Cl_2 \rightarrow BeCl_2 + I_2$$

5.4.4. Інші сполуки (нітриди, карбіди, сульфіди)

Нітриди. Be_3N_2 можна одержати прямим синтезом з елементів при температурі 500 °С:

$$3Be + N_2 \rightarrow Be_3N_2$$

З водою нітрид при нагріванні реагує необоротно:

$$Be_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Be(OH)_2 + 2NH_3$$

Карбіди. Be_2C безпосередньо утворюється при взаємодії берилію з вуглецем:

$$2Be + C \rightarrow Be_2C$$

У техніці карбід берилію отримують в результаті наступної реакції:

$$2BeO + 3C \xrightarrow{t} Be_2C + 2CO$$

Гідроліз карбіду проходить з утворенням гідроксиду та метану, що вказує на основний характер цієї сполуки:

$$Be_2C + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

$$Be_2C + 2H_2SO_4 \rightarrow 2BeSO_4 + CH_4$$

Карбід берилію є достатньо реакційноздатною сполукою. При 1000 °С він взаємодіє з азотом і утворює нітрид Be_3N_2:

$$3Be_2C + 2N_2 \rightarrow 2Be_3N_2 + 3C$$

В атмосфері галогенів, за виключенням йоду, переходить у галогенід з виділенням вуглецю:

$$Be_2C + 2Г_2 \rightarrow 2BeГ_2 + C$$

При взаємодії з галогеноводнями утворює галогенід і метан:

$$Be_2C + 4HГ \rightarrow 2BeГ_2 + CH_4$$

Сульфіди. Сульфід берилію – безбарвна кристалічна речовина з іонною кристалічною граткою, термічно стійка, погано розчиняється у воді. Сульфід одержують відновленням сульфату коксом:

$$BeSO_4 + 4C \rightarrow BeS + 4CO$$

або сплавленням простих речовин:

$$Be + S \rightarrow BeS$$

Водою BeS розкладається повністю:

$$BeS + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + H_2S\uparrow$$

З кислотами сульфід реагує з виділенням дигідроген сульфіду:

$$BeS + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Оскільки в сульфідних сполуках сульфур знаходиться на найнижчому ступені окиснення, вони виявляють відновні властивості:

$$BeS + I_2 \rightarrow BeI_2 + S$$

5.5. Гідроксиди берилію

Гідроксид берилію – біла порошкоподібна речовина, нерозчинна у воді. Це типова амфотерна сполука, що залежно від кислотності середовища дисоціює або як кислота, або як основа:

$$Be^{2+} + 2OH^- \leftrightarrows Be(OH)_2 \leftrightarrows H_2BeO_2 \leftrightarrows 2H^+ + BeO_2^{2-}$$

Гідроксид $Be(OH)_2$ – вкрай малорозчинна у воді сполука ($2\cdot10^{-3}$ г/л при 25 °C), відома у трьох модифікаціях: аморфній, метастабільній α-формі та кристалічній β-формі.

Способи одержання. Означені сполуки одержують у результаті обмінної реакції між розчинними солями берилію й лугами:

$$BeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Be(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Хімічні властивості. Як було сказано вище, $Be(OH)_2$ виявляє амфотерні властивості:

$$Be(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2[Be(OH)_4]$$

$$Be(OH)_2 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow [Be(H_2O)_4]Cl_2$$

При нагріванні гідроксид розкладається до плавлення:

$$Be(OH)_2 \xrightarrow{t} BeO + H_2O$$

Берилати. В загальному випадку – це сполуки, до яких берилій входить у складі комплексного аніона, у якому виконує роль комплексоутворювача. Якщо лігандами є атоми кисню, то сполуки носять назву берилатів; у всіх інших випадках характер лігандів відображає назва сполуки (наприклад, фторберилати). Берилати утворюються в різних умовах, зокрема, внаслідок високотемпературної взаємодії оксидів берилію і натрію утворюється берилат Na_4BeO_3, а в реакції між розчином лугу і берилієм утворюється берилат Na_2BeO_2:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH \leftrightarrows Na_2BeO_2 + 2H_2O$$

Вірогідність перебігу останньої реакції пояснюють амфотерністю гідроксиду, який у лужному середовищі дисоціює переважно з видаленням протона:

$$Be(OH)_2 \leftrightarrows BeO_2^{2-} + 2H^+$$

Берилати значно менш стійкі по відношенню до води, ніж алюмінати. При їх гідролізі утворюється гідроксид берилію:

$$Na_2BeO_2 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + 2NaOH$$

$$Na_2Be_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + 2NaOH$$

На відмінності стійкості берилатів і алюмінатів грунтується один з методів розділення берилію і алюмінію.

5.6. Солі кисневмісних кислот

Сульфати. Сульфат берилію $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, або $[Be(H_2O)_4]SO_4$ – чотириводний гідрат, стійкий в атмосферному повітрі. Виділяється з розчинів, одержаних обробкою оксиду або гідроксиду берилію розведеною сульфатною кислотою, після їх упарювання і охолодження. Сульфат берилію утворює подвійні солі з сульфатом амонію і сульфатами лужних металів. Відзначимо, що ці солі, на відміну від подвійних сульфатів магнію і алюмінію, добре розчиняються у воді.

Чотириводний сульфат берилію не розчиняється в абсолютному спирті і ацетоні.

Нітрати. $Be(NO_3)_2$ можна отримати в розчині взаємодією гідроксиду берилію з нітратною кислотою або за обмінною реакцією:

$$BeSO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow Be(NO_3)_2 + BaSO_4\downarrow$$

З водних розчинів при додаванні концентрованої нітратної кислоти виділяється звичайно тетрагідрат $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ або $[Be(H_2O)_4](NO_3)_2$, кристали якого розпливаються на повітрі. Відомі також тригідрат $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ і дигідрат $Be(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, а безводний нітрат не виділено.

Нітрат берилію добре розчиняється у воді і спирті, у водному розчині схильний до гідролізу.

Ортофосфати. Ортофосфат берилію виділяють з розчинів у вигляді тетрагідрату $Be_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, який при 100 °C втрачає одну молекулу води. Повне зневоднення відбувається при суттєво вищих температурах. Середній ортофосфат важко розчиняється у воді. Відомі також основні і кислі ортофосфати, мета- і дифосфати берилію, більшість з яких розчиняються у воді незначно.

Карбонати. Відомі середній карбонат $BeCO_3 \cdot 4H_2O$ і основні карбонати різного складу. Погано розчинний $(BeOH)_2CO_3$ утворюється при взаємодії водних розчинів карбонатів лужних металів або карбонату амонію з солями берилію. З киплячих розчинів виділяються у вигляді щільного осаду гідратовані основні карбонати змінного складу: $BeCO_3 \cdot n Be(OH)_2 \cdot m H_2O$, де $n = 2, 3, 4, 5, 7$; $m = 1, 2, 3$.

За надлишку карбонатів лужних металів і карбонату амонію основні карбонати і гідроксид берилію утворюють розчинні комплексні сполуки, наприклад:

$$Be(OH)_2 + 2(NH_4)_2CO_3 \leftrightarrows (NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + 2NH_4OH$$

5.7. Способи одержання

Для виробництва металічного берилію використовують, головним чином, два методи: металотермічне відновлення сполук берилію і електролітичне відновлення розплавлених галогенідів берилію.

Металотермічні методи. Їх було випробувано по відношенню до оксидів і галогенідів берилію. У ролі відновника найбільш доцільним виявився магній, а застосування фториду берилію дозволяє вести процес з одержанням розплавленого берилію, що утворює корольки металу. Саме цьому магнійтермічне відновлення фториду берилію – найрозповсюдженіший метод виробництва металічного берилію.

$$BeF_2 + Mg \xrightarrow{t} MgF_2 + Be$$

Фторид берилію, що застосовують у технологічному процесі, одержують термічним розкладанням фторберилату амонію $(NH_4)_2BeF_2$ у печі при 900 –1000 °С. Схема електролізера для виробництва берилію наведена на рис. 5.3. Метал після наступного вакуумного переплавлення містить 99,5 % Be, а його вихід з корольків у зливки сягає 90 %.

Електролітичне виробництво берилію можна здійснити із застосуванням розплавів солей, зокрема галогенідів берилію, в присутності другого компонента, що має достатньо високу електричну провідність, оскільки сам розплав BeF_2 струм не проводить. Електроліз ведуть у зварних нікелевих ваннах, оснащених електричним нагрівальним елементом (рис. 5.3). Анод виготовляють з графіту, катод – перфоровані нікелеві контейнери. При завантаженні електролізера додають $BeCl_2$ і NaCl у ваговому співвідношенні 1 : 1. Електроліт попередньо очищують електролізом при зниженій густині струму 2,8 А/дм^2 для видалення домішок, а технологічний про-

цес ведуть при 6 –7 А/дм^2. Чистота одержаного таким чином берилію становить 99,937–99,966 %, тобто електролітичний берилій чистіший за металотермічний.

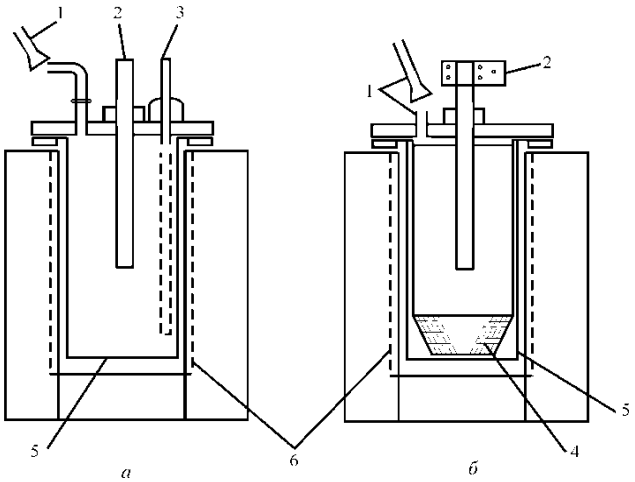


Рис. 5.3. Схема електролізера для виробництва берилію: *а* – з сифоном для переливання електроліту; *б* – зі змінним катодом; *1* – відсмоктувач; *2* – анод; *3* – сифон; *4* – катод; *5* – нікелева ванна; *6* – електрична обмотка електричного нагрівача

5.8. Електрохімічні властивості

Електрохімічну поведінку берилію в неводних середовищах досліджено вельми поверхнево. Спостерігається значна аналогія з електрохімічною поведінкою алюмінію в органічних розчинниках. Відповідно до полярографічних даних для обох металів характерним є накладення на стадію перенесення заряду гальмування адсорбційної стадії та ускладнень хімічної реакції, хоча відновлення до металу відбувається в одну стадію.

На відміну від катодної реакції анодне розчинення берилію перебігає у дві одноелектронні стадії, причому деякі дослідники у безводних розчинах електрохімічною вважать лише першу стадію:

$$Be \rightarrow Be^{+} + e,$$

тоді як наступну стадію послідовного відщеплення другого електрона

$$Be^{+} + \text{окисник} \rightarrow Be^{2+}$$

вважають хімічною, такою, що перебігає під дією окисника в об'ємі розчину на деякій відстані від електрода.

Для електрохімічного одержання берилію було запропоновано розчини гідридів, алюмогідридів, боргідридів, галогенідів, алкілів та арилів берилію в різноманітних неводних розчинниках (ацетонітрилі, бензені, піридині, етерах, амоніаку та ін.). Найкращі результати було одержано у галогенідетерних і алкілетерних ваннах. Причому електролізом у змішаних галогенідно-алкільних ваннах можна одержати сірий, блискучий когерентний лускоподібний осад берилію. Як приклад, можна навести склад ванни, моль/л: 3 $Be(CH_3)_2$ + (0,9–2,3) $BeCl_2$ у диетиловому етері, з якої електролізом при напрузі 18 –23 В і катодній густині струму $j_к = 0{,}1$ А/дм^2 осаджується сірий металевий крихкий осад, що містить 93–95 % Be.

Сплав берилію з алюмінієм, в якому вміст берилію становить до 57 %, можна одержувати електролізом змішаних розчинів $Be(AlH_4)_2$ і $BeCl_2$ в етері. При збільшенні вмісту $BeCl_2$ в електроліті кольор сплаву змінюється від білого через сірий до чорного, в цій же послідовності зростає його крихкість.

Хімічні властивості берилію обумовлюють існування у водному розчині окисно-відновних систем, потенціали яких наведено в табл. 5.5.

5.9. Техніка безпеки у виробництві берилію

Берилій є найлегшим з конструкційних матеріалів (див. табл. 5.1.), що у поєднанні з високим модулем пружності (що майже на 40 % вище, ніж у високоміцних сталей),тугоплавкістю та високим хімічним опором робить його перспективним для багатьох галузей промисловості - аерокосмічної, чорної і кольорової металургії, атомної енергетики, виробництва вогнетривів та інш. Імовірно наймасштабнішим проектом, що ґрунтується на застосуванні властивостей берилію, є виготовлення інфрачервоного телескопа «Джеймс Вебб», який прийде на заміну головному телескопу

землян «Хаблл». Головна його деталь – 6,5 метрове дзеркало, виготовлене з берилію і вкрите тонким шаром золота. Зазначимо, що широкому застосуванню берилію і його сплавів перешкоджає не стільки обмеженість рудних запасів та низька продуктивність копалин, скільки той факт, що берилій і його сполуки великою мірою токсичні. Вони спричиняють важкі хвороби, іноді зі смертельними наслідками. У зв'язку з цим на підприємствах берилієвої промисловості дуже гостро постає питання безпеки працюючого персоналу. Розчинні сполуки берилію можуть викликати дерматити, а вдихання туманів, пилу і димів цих сполук чи речовин, що утворюються при плавленні металу і його сплавів, призводять до гострої пневмонії.

Таблиця 5.5 – Значення потенціалів окисно-відновних систем

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал E, В
Іонні рівноваги та pH переходів	
$2Be^{2+} + H_2O = Be_2O^{2+} + 2H^+$ Be^{2+} / Be_2O^{2+}	$\lg([Be_2O^{2+}]/[Be^{2+}]^2) = -6{,}67 + 2\,pH$ $pH = 3{,}34$
$2Be^{2+} + 3H_2O = Be_2O_3^{2-} + 6H^+$ $Be^{2+} / Be_2O_3^{2-}$ (на поверхні Be) (на поверхні BeO)	$\lg([Be_2O_3^{2-}]/[Be^{2+}]^2) = -31{,}16 + 6\,pH$ $pH = 5{,}19$ $pH = 7{,}49$
$Be^{2+} + 2H_2O = BeO_2^{2-} + 4H^+$ Be^{2+} / BeO_2^{2-}	$\lg([BeO_2^{2-}]/[Be^{2+}]) = -31{,}83 + 4\,pH$ $pH = 7{,}96$
$Be_2O^{2+} + 2H_2O = Be_2O_3^{2-} + 4H^+$ $Be_2O^{2+} / Be_2O_3^{2-}$	$\lg([Be_2O_3^{2-}]/[Be_2O^{2+}]) = -24{,}49 + 4\,pH$ $pH = 6{,}12$
$Be_2O_3^{2-} + H_2O = 2\,BeO_2^{2-} + 2H^+$ $Be_2O_3^{2-} / BeO_2^{2-}$	$\lg([BeO_2^{2-}]^2/[Be_2O_3^{2-}]) = -32{,}35 + 2\,pH$ $pH = 16{,}18$
Електродні реакції	
$Be + H_2O = BeO + 2H^+ + 2e$	$-1{,}82 - 0{,}0591\,pH$
$Be^{2+} + H_2O = BeO + 2H^+$	$\lg[Be^{2+}] = 0{,}91 - 2\,pH$
$2BeO + H_2O = Be_2O_3^{2-} + 2H^+$	$\lg[Be_2O_3^{2-}] = -29{,}35 + 2\,pH$
$Be = Be^{2+} + 2e$	$-1{,}847 + 0{,}0295\lg[Be^{2+}]$
$2Be + 3H_2O = Be_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e$	$-1{,}387 - 0{,}0886\,pH + 0{,}0148\lg[Be_2O_3^{2-}]$
$Be + 2H_2O = Be_2O_3^{2-} + 4H^+ + 2e$	$-0{,}909 - 0{,}1182\,pH + 0{,}0295\lg[BeO_2^{2-}]$

Суворо дотримують норми припустимих концентрацій берилію в повітрі. При восьмигодинному робочому дні середня концентрація берилію не повинна перевищувати $2 \cdot 10^{-6}$ г/м^3 повітря; неприпустимий навіть короткочасний вплив повітря, що містить $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ г/м^3 берилію. Середньомісячна концентрація берилію в повітрі поблизу підприємства повинна бути менше 10^{-8} г/м^3. В приміщеннях необхідна наявність інтенсивної припливно-витяжної вентиляції. На всіх операціях, пов'язаних з пилоутворенням, передбачена повна герметизація і місцева вентиляція.

Роботи з сухими порошками берилію і його сполук необхідно проводити в герметичних рукавних боксах при розрядженні 20 мм рт. ст. Плавлення берилію повинно відбуватись у герметичних печах, розташованих у кабінах з вентиляцією. Повітря з вентиляційної системи перед викиданням в атмосферу пропускають через скловолокно і фільтри Петрянова. Фільтрувальні тканини після їх використання підлягають знищенню.

Робітників необхідно забезпечувати повним комплектом спецодягу, який необхідно міняти двічі на тиждень. Від робітників вимагають виконання всіх правил техніки безпеки, вони підлягають регулярному медичному огляду.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази берилію.
2. Наведіть типові реакції берилію з простими речовинами.
3. Наведіть типові реакції берилію з найважливішими реагентами.
4. Надайте характеристику бінарним сполукам берилію з гідрогеном.
5. Надайте характеристику бінарним сполукам берилію з оксигеном.
6. Охарактеризуйте галогеніди берилію: способи одержання та хімічні властивості.
7. Які властивості притаманні гідроксосполукам берилію?
8. Надайте характеристику солям оксигенвмісних кислот берилію.
9. Які галузі застосування берилію вам відомі?
10. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 5.1.

Розділ 6. Хімія Ti, Zr, Hf

Титан було відкрито в 1791 р. У. Грегором у мінералі менаконіті (сучасна назва ільменіт) і названо спочатку менакіном. У 1795 р. німецький хімік М. Клапрот у мінералі рутил виявив новий елемент, який назвав титаном. У 1797 р. Клапрот довів тотожність менакіну і титану, але за новим елементом залишилась назва титан.

Цирконій явився світові в 1789 р. Назва походить від мінералу циркону, при дослідженні якого М. Клапрот виділив оксид, названий ним цирконовою землею. Мінерал циркон був відомий з давних давен – його прозорі й чудово забарвлені різновиди використовувались як коштовне каміння. Назва ж самого циркону походить від перекручених персьских слів: цар – золото, гун – колір.

Гафній відкрито в 1923 р. До того, як було з'ясовано будову шостого періоду системи Д. І. Менделєєва, елемент 72 шукали серед рідкісноземельних. Після рентгеноспектрального аналізу норвезьких і гренландських цирконів дослідниками було оголошено про відкриття елемента, який одержав назву на честь міста, в якому було зроблено це відкриття (Hafnia – латинська назва Копенгагена).

6.1. Розповсюдження елементів у природі, назви мінералів

Титан – один з найбільш розповсюджених елементів серед металів, що мають значення, як конструкційні матеріали, він поступається лише алюмінію, залізу та магнію.

Титан, як і його аналоги цирконій та гафній, – літофільний елемент, тобто з великою спорідненістю до оксигену. Міститься в осадкових породах: вапняку, пісчанику, глинистих породах і сланцях, але ще більше його вміст у магматичних породах: гранітах і, особливо, базальтах. У його мінералах часто зустрічаються рідкісноземельні елементи, цирконій і торій.

Руди титану, що мають промислове значення, можна поділити на дві групи: корінні – ільменіт-титаномагнетитові та розсипні – рутил-ільменіт-цирконові. Мінералогічний склад руд корінних родовищ вельми різноманітний: вміст TiO_2 в них знаходиться в межах від 5 до 35 %, заліза – від 20 до 52 %. Для промислової переробки використовують руди, в яких TiO_2 не менше 13–14 %. Такі достатньо високі вимоги до вмісту TiO_2 обумовлені значною собівартістю видобування і складністю первинної переробки руди.

Ільменіт $FeTiO_3$ свою назву одержав від рудних копалин, що розташовані в Ільменських горах (Урал), де вперше був знайдений. Теоретичний склад мінералу: 52,7 % TiO_2 та 47,3 % FeO, але він може містити ізоморфні домішки магнію, іноді мангану, а також підвищену кількість заліза завдяки утворенню твердого розчину з Fe_2O_3.

Значні корінні родовища ільменіту і титаномагнетитів знаходяться в Канаді, США, Норвегії, Швеції та Фінляндії. Великі запаси титаномагнетитів виявлено на Уралі.

Рутил TiO_2 – мінерал, з теоретичним вмістом 60 % Ti та 40 % O, але в ньому доволі часто присутні домішки Nb, Ta, Cr і V. Внаслідок утворення твердого розчину з FeO може включати до 10 % заліза, такий мінерал має назву ***нігрину***. В природі рутил утворювався в різних умовах і зустрічається у виверженнях (сієнітах, гранітах), пегматитах та гідротермальних утвореннях.

Сфен (титаніт) $CaTi[SiO_4]O$ – містить до 40,8 % TiO_2, а також 3 % $(Ce, Y)_2O_3$. Зустрічається переважно у вивержених породах (гранітах, сієнітах), пегматитах та деяких метаморфізованих породах (гнейсах і сланцях). У зоні вивітрювання переходить у лейкоксен. Родовища відомі у США, Малагасійській республіці, в Росії – на Кольському півострові.

Перовскіт $CaTiO_3$ – мінерал, до складу якого входить до 58,3 % TiO_2, а також домішки Fe (до 2 %), РЗЕ, Cr, Ta, Al. Значних родовищ не утворює.

Розсипні родовища утворені під дією екзогенних процесів руйнування гірських порід. Мінерали, стійкі до вивітрювання, накопичуються при цьому в пісчаній фракції. Важкі мінерали з розсипних родовищ видобувають відкритою розробкою за допомогою екскаваторів, бульдозерів, драг і землеснарядів.

Сульфатнокислотний спосіб (рис. 6.1) до останнього часу був головним у переробці ільменіту і шлаків у пігментний діоксид титану, хоча цим методом можна вести переробку також перовскітів і сфенових концентратів. Метод доволі складний, потребує численних операцій, головними з яких є розкриття концентрату, очищення сульфатних розчинів, гідроліз розчинів, прожарювання гідроксиду титану до діоксиду.

Взаємодія ільменіту з сульфатною кислотою екзотермічна, про що можна судити за наступними реакціями:

$$TiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + H_2O \ (\Delta H_{298} = -24{,}3 \text{ кДж/моль})$$

$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O \ (\Delta H_{298} = -121{,}5 \text{ кДж/моль})$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe(SO_4)_3 + 3H_2O \ (\Delta H_{298} = -141{,}6 \text{ кДж/моль})$$

Схеми розкриття перовскіту і сфену можна надати реакціями:

$$CaTiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + CaSO_4 + H_2O$$

$$CaTi[SiO_4]O + 2H_2SO_4 + yH_2O \rightarrow TiOSO_4 + CaSO_4\ SiO_2{\cdot}xH_2O$$

Розкладання концентратів можна здійснювати у 40–95 %-вій H_2SO_4, але кращі результати дає взаємодія з 80 – 95 %-вою кислотою.

Титан має менш оснóвний характер, ніж цирконій, що й відбивається складом природних сполук цих елементів.

У діагональному ряду титан-ніобій-вольфрам висвітлюється геохімічна схожість цих елементів між собою, яка виявляється у тому, що всі три елемента зустрічаються у природі головним чином у вигляді аніонів. На відміну від цього цирконій належить до діагонального ряду елементів, що утворюють катіони (літій–магній–скандій–цирконій).

Мінералів, до складу яких входить цирконій, відомо значно менше, ніж титанвмісних. Найбільш значущими серед них є бадделеіт, циркон, евдіаліт.

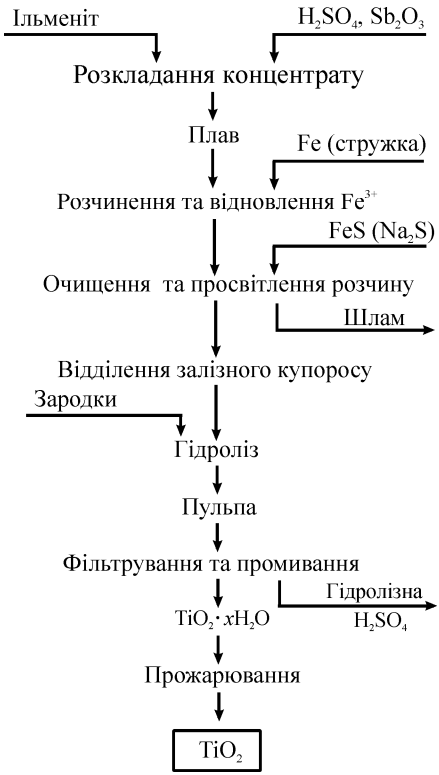


Рис. 6.1. Принципова схема переробки ільменіту сульфатнокислотним способом

Бадделеїт (або бразиліт) ZrO_2, потужні родовища якого відомі в Бразилії, зустрічається серед нефелінових сієнітів або у діамантових розсипах. Бразильські цирконієві концентрати містять до 85 % Zr і відомі в продажу під назвою «циркіт».

Циркон $ZrSiO_4$ – назву мінералу пов'язують з арабським словом «zerk» – коштовний камінь. Кольорові різновиди циркону мають назву ***гіацинтів***. Мінерал циркон – доволі крихкий, з недосконалою спайністю, високою густиною (4,65 – 4,71 г/см^3). Значна міцність і крихкість поєднуються у циркону з хімічною стійкістю, завдяки чому циркон при вивітрюванні відокремлюється від супутніх мінералів і накопичується в розсипах,

які іноді називають ***пісками***. Відомі значні поклади таких пісків у Австралії, Індії, на півдні Норвегії, Північній Каролініі, Флориді, Орегоні, Бразилії, на Мадагаскарі та Шрі Ланці.

Деякі різновиди циркону містять доволі значну кількість сполук інших рідкісних металів – рідкісноземельні, ніобій, тантал, гафній, а також торій і уран.

Евдіаліт – складний мінерал, склад якого приблизно можна подати формулою $(Na, Ca)_6ZrSi_6O_{17}(O, OH, Cl)$. Назва мінералу в перекладі з грецької означає «той, що легко розкладається» і відбиває його відношення до дії кислот. Вміст цирконію складає від 11 до 17 % ZrO_2. Мінерал має різноманітне забарвлення – від рожевого до червоно-бурого. Звичайними домішками є тантал, ніобій, рідкісні землі (зокрема, церій, лантан, празеодим), ітрій, гафній. Родовища мінералу відомі у Гренландії, Норвегії та на Мадагаскарі.

Гафній розповсюджений у природі значно менше, ніж титан і цирконій, однак не є надто рідкісним: вміст його у земній корі більше, ніж срібла, ніобію, танталу і т.ін., але він не зустрічається у вигляді окремих індивідуальних мінералів, а є постійним супутником цирконію.

6.2. Будова атома. Фізичні властивості

Титан, цирконій і гафній – елементи VIB підгрупи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Їх відносять до перехідних або *d*-елементів, валентні електрони яких знаходяться на двох близьких за енергіями $(n-1)d$- та *ns*-орбіталях, причому $(n-1)d$-орбіталі заповнюються лише після *ns*-орбіталей.

При утворенні простих сполук атом титану насамперед віддає 2 спарених 4*s*-електрони; в цьому випадку ступінь окиснення мінімальний і дорівнює +2. Після цього він здатен віддавати один або обидва незпарених *d*-електрони, що відповідає ступеням окиснення +3 та +4. Однак видалення всіх чотирьох електронів вимагає значно більших витрат енергії, що видно із співставлення потенціалів іонізації (табл. 6.1), тому іон Ti^{4+} реально не існує.

Таблиця 6.1 – Деякі важливі властивості титану, цирконію і гафнію

Елемент	Ti	Zr	Hf
Будова зовнішнього електроного шару атома	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$
Відносна атомна маса	47,90	91,22	178,49
Радіус атома, нм	0,147	0,160	0,159
Потенціал іонізації, еВ			
$\mathbf{E}^0 \rightarrow \mathbf{E}^+$	6,83	6,95	5,5
$\mathbf{E}^+ \rightarrow \mathbf{E}^{2+}$	13,57	14,03	14,9
$\mathbf{E}^{2+} \rightarrow \mathbf{E}^{3+}$	27,47	24,11	21,0
$\mathbf{E}^{3+} \rightarrow \mathbf{E}^{4+}$	43,24	33,09	31,0
Радіус іону $\mathbf{E}^{4+}$, нм	0,0605	0,072	0,071
Стандартна ентальпія атомізації металу при 25 °С, кДж на 1 моль атомів	471,4	608,3	703,4
Густина, г/см^3	4,5	6,45	13,1
Температура плавлення, °С	1668	1852	2230
Температура кипіння, °С	3169	4330	5225
Питомий електричний опір при 25 °С, мкОм·м	0,576	0,46	0,41
Стандартний електродний потенціал реакції, В			
$\mathbf{E}^{3+} + 3e = \mathbf{E}$	–1,21	–	–
$\mathbf{E}^{4+} + 4e = \mathbf{E}$	–	–1,529	–1,70

Найбільш стабільним ступенем окиснення титану є +4, оскільки в такому стані він має стійку конфігурацію, що відповідає конфігурації інертного газу (Ar). Нижчі ступені окиснення реалізуються тільки в сполуках, що існують в обмежених умовах; на повітрі або у водних розчинах Ti^{+2} і Ti^{+3} швидко окиснюються до Ti^{+4}.

Титан, цирконій і гафній, як і всі перехідні елементи, є металами. Вони існують у двох поліморфних модифікаціях: при низькій температурі

їхня гратка гексагональна щільноупакована (координаційне число КЧ = 12; α-модифікація), при високій – об'ємноцентрована кубічна (КЧ = 8; β-модифікація).

Між титаном і цирконієм існує безсумнівна схожість, але є і відміна. Між цирконієм і гафнієм спостерігається виключна хімічна спорідненість, яка пояснюється не лише подібністю будови їх електронних оболонок, а й тим, що їхні атомні та іонні радіуси майже однакові (внаслідок «лантаніднoго стискання»). Потенціали іонізації їх нижчі, а ступені окиснення +2 і +3 ще менш характерні, ніж для титану (див. табл. 6.1).

6.3. Хімічні властивості простих речовин

Хімічна активність компактних Ti, Zr і Hf залежить від чистоти металу і температури. За кімнатної температури вони виключно інертні по відношенню до атмосферних газів; їхня поверхня протягом необмеженого часу залишається блискучою. Висока стійкість до окиснення обумовлена рядом чинників: високими температурами плавлення самих металів та їх діоксидів з низькою леткістю, утворенням оксидних або оксидно-нітридних плівок, що захищають поверхню металу. Взаємодія компактних металів з киснем починається при 200–250 °С, однак швидкість окиснення мізерна, більш того, з часом вона зменшується, оскільки утворюється тонка і щільна оксидна плівка, яка має високу адгезію до металу і захищає його від подальшого окиснення. Захисні властивості притаманні оксидним плівкам до температур 500 – 600 °С.

Усі три метали мають від'ємні стандартні потенціали і повинні були б розчинятись в розведених кислотах з виділенням водню (рис. 6.2). Однак на їхню поведінку в розчинах кислот значним чином впливає стан поверхні: оксидно-нітридна плівка зсуває потенціал в бік позитивних значень. Так, в 0,5 моль/дм^3 розчині H_2SO_4 або HCl потенціал титану дорівнює потенціалу доволі благородного металу (+0,26 В), тому при кімнатній температурі титан не розчиняється в нітратній і фосфатній кислотах будь-якої концентрації, а також в розведених сульфатній та хлоридній. При роз-

чиненні в концентрованій сульфатній і хлоридній кислотах утворюються фіолетові розчини солей Ti (III). Нітратна кислота сприяє пасивації титану, тому він не розчиняється навіть у сумішах концентрованих кислот: сульфатної і нітратної, хлоридної і нітратної. Фторидна кислота й фториди руйнують захисну плівку, тому титан розчиняється у фторидній кислоті, а також в будь-яких інших кислотах, до розчинів яких додані фториди. При нагріванні він розчиняється у всіх кислотах, які в цих умовах діють як окисники. В морській воді його стійкість можна співставити лише зі стійкістю платини.

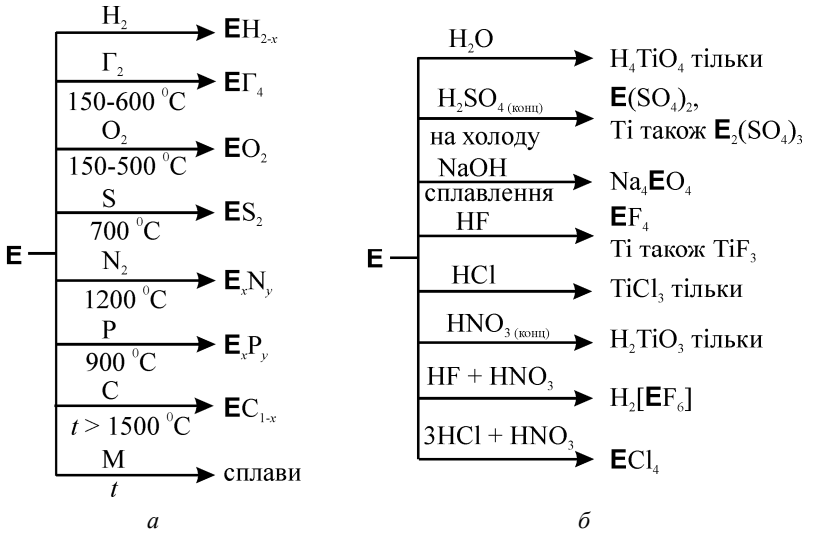


Рис. 6.2. Схеми реакцій з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

Цирконій і гафній розчиняються тільки у фторидній кислоті і киплячій H_2SO_4. При розчиненні у фторидній кислоті виділяється водень. Кислоти, в тому числі і органічні, при додаванні фторидів лужних металів і амонію розчиняють цирконій і гафній, але менш енергійно, ніж титан. На відміну від титану цирконій стійкий до дії хлоридної кислоти при кімнатній і підвищеній температурі, але менш стійкий, ніж титан, проти дії сумішей кислот: нітратної і хлоридної, нітратної і сульфатної, хлоридної і су-

льфатної. За корозійною стійкістю цирконій поступається тільки танталу. Гафній дещо менш корозійно стійкий по відношенню до дії кислот. На цирконій не діють розчини і розплави лугів, гафній же не руйнується навіть в киплячому розчині гідроксиду натрію, що містить пероксид натрію.

Таким чином, при кімнатній температурі метали вкриті дуже щільною оксидною плінкою, тому вельми корозійностійкі. Вони повільно реагують тільки з HF та сумішшю HF і HNO_3. При нагріванні, а також з підвищенням ступеня дисперсності металу їхня хімічна активність значно зростає. Титан більш активний, ніж цирконій і гафній.

Титан (у порошкоподібному стані) здатний реагувати при нагріванні з H_2O, HCl та HNO_3 за реакціями:

$$Ti + 2H_2O_{(пара)} \xrightarrow{t=700\ ^\circ C} TiO_2 + 2H_2$$

$$Ti + 4H_2O \xrightarrow{t=100\ ^\circ C} H_4TiO_4 + 2H_2$$

$$2Ti + 6HCl \xrightarrow{t} 2TiCl_3 + 3H_2$$

$$3Ti + 4HNO_{3\ (конц)} + H_2O \xrightarrow{t} 3H_2TiO_3(TiO_2 \cdot H_2O) + 4NO$$

6.4. Бінарні сполуки

У бінарних сполуках елементи виявляють ступені окиснення +2, +3 і +4. При цьому стабільність сполук $\mathbf{E}^{+2}$ і $\mathbf{E}^{+3}$ в межах групи від Ti до Hf знижується, а для сполук $\mathbf{E}^{+3}$ – зростає, тому Ti^{+4} відносно легко відновлюється до нижчих ступенів окиснення, а Zr і Hf майже в усіх сполуках виявляють ступінь окиснення +4.

6.4.1. Сполуки з гідрогеном

Такі сполуки в основному є твердими гідридами нестехіометричного складу, що наближаються в багатих воднем фазах до $\mathbf{E}H_2$ і являють собою крихкі металоподібні порошки сірого або чорного кольору. Відомий газоподібний тетрагідрид титану TiH_4. Розкладання гідридів титану, цирконію і гафнію застосовують для одержання металів у порошкоподібному стані і для нанесення металів на поверхню відповідних виробів.

6.4.2. Сполуки з оксигеном

Як відзначалось, захисні пластивості оксидних плівок зберігаються до температури 500 – 600 °С, а при подальшому її зростанні окиснення пришвидшується внаслідок втрати плівкою захисних властивостей. Зі зростанням її товщини зменшується адгезія до металу, в ній розвиваються тріщини, вона частково осипається. Тим не менш титан в інтервалі температур 600 –1200 °С більш стійкий до окиснення, ніж нержавіюча сталь.

При нагріванні на повітрі гафній поводить себе так, як і цирконій, однак швидкість проникнення кисню в гафній нижча, ніж у цирконій. При 1200 °С компактний титан спалахує на повітрі та в атмосфері азоту, що характерно лише для небагатьох елементів. Стружка і порошки титану, цирконію і гафнію більш активні за компактні метали, є піроформними, легко займаються. При горінні порошків цирконію розвивається виключно висока температура. Цирконієвий пил з розміром частинок менше за 10 мкм здатний у повітрі до вибуху.

Система Ti–O утворює велику кількість фаз змінного складу, багато з яких існують тільки в обмежених температурних інтервалах.

Діоксид титану TiO_2 також має змінний склад TiO_x, де $x = 1{,}98–2{,}0$ коливання якого пов’язані з утворенням вакансій за оксигеном. Діоксид титану існує в трьох поліморфних модифікаціях: рутил, анатаз і брукит. При температурі біля 900 °С брукит і анатаз перетворюються на рутил.

Оксиди титану складу TiO, Ti_2O_3 і проміжні фази можна одержати при дії на TiO_2 відновниками: титаном, магнієм, цинком, вугіллям або воднем.

$$2TiO_2 + H_2 \rightarrow Ti_2O_3 + H_2O$$

$$TiO_2 + H_2 \rightarrow TiO + H_2O$$

$$2TiO_2 + CO \rightarrow Ti_2O_3 + CO_2$$

$$3TiO_2 + Ti \rightarrow 2Ti_2O_3$$

$$TiO_2 + Ti \rightarrow 2TiO$$

Всі оксиди титану мають високу температуру плавлення. Стійкість до окиснення зростає з підвищенням вмісту оксигену в складі оксиду. Анало-

гічна залежність спостерігається і при дії кислот на оксиди титану. Так, TiO добре розчиняється в розведених кислотах, витискаючи водень:

$$2TiO + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Ti^{3+} + 3\,SO_4^{2-} + 2H_2O + H_2$$

Ti_2O_3 не розчиняється в HCl і HNO_3, в концентрованій H_2SO_4 розчиняється лише при нагріванні. TiO_2 дуже стійкий до дії різних реагентів, в кислотах, за винятком фторидної і сульфатної, не розчиняється. Сульфатна кислота повільно розчиняє діоксид зі структурою анатазу. Дія на нього водних розчинів лугів неістотна.

Цирконій і гафній, подібно до титану, утворюють вищі оксиди ZrO_2 і HfO_2.

Оксиди у воді практично не розчиняються, тому для переведення їх у розчин діють або концентрованою сульфатною кислотою (дія повільна при нагріванні), або застосовують сплавлення з лугами або калій бісульфатом. Добре розчиняються оксиди у фторидній кислоті внаслідок утворення комплексних фторидів.

$$\mathbf{E}O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t} \mathbf{E}(SO_4)_2 + 2H_2O$$

$$\mathbf{E}O_2 + 4HF \rightarrow H_2[\mathbf{E}OF_4] + H_2O,\ \mathbf{E} = Zr, Hf$$

$$\mathbf{E}O_2 + 4HF \rightarrow H_2[\mathbf{E}OF_4] + H_2O,\ \mathbf{E} = Zr, Hf$$

$$\mathbf{E}O_2 + 6HF \rightarrow H_2[\mathbf{E}F_6] + 2H_2O,\ \mathbf{E} = Ti, Hf$$

$$\mathbf{E}O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2\mathbf{E}O_3 + H_2O,\ \mathbf{E} = Zr, Hf$$

При високій температурі оксиди взаємодіють з галогенами, відновлюються графітом.

$$\mathbf{E}O_2 + C_{\text{(графіт)}} + 2\Gamma_2 \rightarrow \mathbf{E}\Gamma_4 + CO_2 \qquad (6.1)$$

$$\mathbf{E}O_2 + 2C_{\text{(кокс)}} + Fe \rightarrow (\mathbf{E}, Fe) + 2CO,\ \mathbf{E} = Ti, Zr$$

Одержати оксиди можна розкладанням основ і оксисолей:

$$\mathbf{E}O(OH)_2 \xrightarrow{t} \mathbf{E}O_2 + H_2O$$

$$TiOSO_4 \xrightarrow{t} TiO_2 + SO_3$$

$$2\mathbf{E}OCl_2 \xrightarrow{t} \mathbf{E}O_2 + \mathbf{E}Cl_4,\ \mathbf{E} = Zr,\ Hf$$

6.4.3. Сполуки з галогенами

У сполуках з галогенами титан виявляє ступені окиснення +4, +3, +2 та +1. Зв'язок титан–галоген переважно ковалентний, полярність якого зростає зі збільшенням іонного радіуса галогена. Також закономірно змінюються хімічні і фізичні властивості галогенідів, хоча фторидам притаманні деякі специфічні особливості, обумовлені вищою міцністю зв'язку Ti–F (табл. 6.2).

Цирконій і гафній легко взаємодіють з галогенами при нагріванні.

Таблиця 6.2 – Властивості галогенідів титану

Галогенід	Густина, г/см^3	$\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G°_{f,298}$, кДж/моль	$S°_{,298}$, Дж/(моль·К)	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
TiF_4	2,84	16,51	1554,5	134,0	400 (тиск)	284 (субл.)
TiF_3	3,0	1413,3	1344,5	102,5	1230	1500
TiF_2	3,79	829,6	783,5	75,4	1280	2150
$TiCl_4$	1,73	797,3	721,5	200,7	–23,2	135,8
$TiCl_3$	2,66	721,5	646,5	135,3	920 (тиск)	–
$TiCl_2$	3,15	495,6	473,0	94,7	1035	1515 (тиск)
$TiBr_4$	3,41	617,6	–	244,3	38,2	230
$TiBr_3$	3,94	561,0	527,9	181,8	>1260	–
$TiBr_2$	4,76	407,2	375,4	130,3	–	–
TiI_4	4,40	386,3	–	258,9	156	377,2
TiI_3	4,94	341,0	337,3	198,2	~900	600*
TiI_2	4,65	255,6	–	155,0	~1050	~1350

Примітка: * – 0,1 мм рт. ст.

Фториди. Тетрафторид титану – кристалічна гігроскопічна сполука, плавиться під тиском. Внаслідок ненасичених звязків здатний до утворення продуктів приєднання з багатьма неорганічними і органічними речовинами. Добре розчиняється у спирті, піридині, воді, фтористій кислоті. З таких розчинів може бути виділений твердий моногідрат оксифториду $TiOF_2 \cdot H_2O$.

$$TiF_4 + 3H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + 4HF$$

$$TiF_4 + H_2O \rightarrow TiOF_2 + 2HF$$

У водних розчинах фторидної кислоти існують різні частинки: TiO^{2+}, TiO_2^0, $TiOF_3^-$, $TiOF_4^{2-}$, $Ti(H_2O)F_2^{2+}$. За високої концентрації фторидної кислоти не виключено утворення іонів $[TiF_5]^-$ та $[TiF_6]^{2-}$, зокрема за реакцією

$$TiF_4 + 2HF \rightarrow H_2[TiF_6]$$

Фторидні комплекси дуже міцні, внаслідок чого фторидні розчини титану не руйнують скло.

При додаванні фторидів лужних і лужноземельних металів до розчинів титану у фторидній кислоті гідроліз гальмується і зростає імовірність утворення іона $[TiF_6]^{2-}$:

$$TiF_4 + 2MF \rightarrow M_2[TiF_6]$$

Внаслідок цього з фторидних розчинів кристалізуються солі тільки типу $M_2^I[TiF_6]\cdot nH_2O$ або $M^{II}[TiF_6]\cdot nH_2O$, де $n = 0, 1, 2, 3$ (без кристалізаційної води виділяються тільки фтортитанати Na, Rb, Cs і Ba).

Більшість фторотитанатів має низьку розчинність у воді. При додаванні лугів до розчинів фторидів титану випадають основні фториди $TiOF_6\cdot nH_2O$ і $TiO(OH)F\cdot nH_2O$, які в сильнолужному середовищі перетворюються на гідроксид титану:

$$TiF_4 + 4NaOH \rightarrow TiO(OH)_2 + 4NaF + H_2O$$

Фторид титану досить легко відновлюється цинком:

$$2TiF_4 + Zn + 6MF \rightarrow 2M_3[TiF_6] + ZnF_2$$

При взаємодії гідриду титану з гідрогенфторидом утворюється трифторид титану – фіолетова кристалічна речовина, стійка до дії води і розведених кислот, яка не окиснюється у повітрі. У водних розчинах фториди титану Ti (III) одержують відновленням амальгамою натрію або електрохімічним шляхом. З таких розчинів можна виділити солі типу $M_2^ITiF_5$ і $M_3^ITiF_6$, а дифторид TiF_2 – в результаті термічної дисоціації TiF_4 при 110 –1900 °C.

Фторид цирконію являє собою білу речовину, погано розчинну у воді, але добре – у фтористій кислоті з утворенням комплексних сполук. ZrF_4 можна одержати при взаємодії металічного цирконію з фторидом гідрогену або дією цієї кислоти на оксид цирконію.

Гідроліз відбувається за рівнянням

$$2ZrF_4 + 8H_2O \rightarrow [Zr_2(H_2O)_2(OH)_4F_6]^{2-} + 2H_3O^+ + 2HF,$$

при температурі вище 50 °С утворюються оксіфториди

$$ZrF_4 + 2H_2O \rightarrow ZrOF_2 \cdot H_2O + 2HF,$$

а в концентрованій фтористій кислоті – комплексна сполука

$$ZrF_4 + H_2O \rightarrow H_2[ZrOF_4]$$

Тетрафторид гафнію HfF_4 можна одержати термічним розкладанням комплексної солі $(NH_4)_2HfF_6$, а також за реакціями (6.1) та наведеними на рис. 6.2, або з хлориду:

$$HfCl_4 + 4HF \rightarrow HfF_4 + 4HCl$$

Ця сполука не розчиняється в холодній воді, а при t = 70 °С і в розчині $HF_{(конц)}$, реакції аналогічні до відповідних реакцій тетрафториду цирконію. Розкладається концентрованою сульфатною кислотою

$$HfF_4 + 2H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_2[HfO(SO_4)_2] + 4HF,$$

утворює фтористі комплекси

$$HfF_4 + 3MF_{(конц)} \rightarrow M_3[HfF_7],\ M = Na^+,\ NH_4^+$$

$$HfF_4 + 4LiF \rightarrow Li_4[HfF_8]$$

$$HfF_4 + 2MF \rightarrow M_2[HfF_6],\ \text{де } M = K, Rb, Cs$$

Хлориди. Тетрахлорид титану $TiCl_4$ одержують дією хлору при високій температурі на титан, сплави титану, карбід і карбонітрид, на TiO_2 або титанвмісні матеріали в присутності карбону.

$TiCl_4$ при кімнатній температурі – прозора безбарвна рідина. Хімічно активна сполука – утворює численні продукти заміщення і приєднання з

неорганічними і органічними реагентами. Відомий також безводний оксихлорид $TiOCl_2$, який в чистому вигляді може бути одержаний тільки непрямим шляхом обмінною реакцією між $TiCl_4$ і As_2O_3, Sb_2O_3 або Bi_2O_3:

$$3TiCl_4 + Sb_2O_3 \rightarrow 3TiOCl_2 + 2SbCl_3$$

При 300 °С $TiOCl_2$ розпадається на TiO_2 і $TiCl_4$. Оксихлорид титану добре розчиняється в $TiCl_4$. При взаємодії пари $TiCl_4$ з парою H_2O нижче 300 °С молекула $TiCl_4$ внаслідок здатності до утворення донорно-акцепторних зв'язків координує молекулу H_2O з наступним відщепленням молекули HCl і утворенням гідроксогрупи:

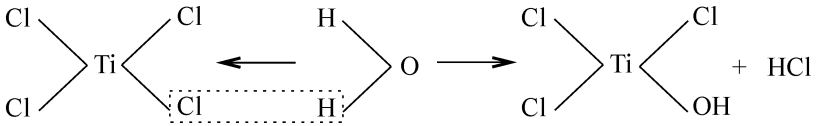


Рис. 6.3. Схема утворення гідроксохлориду титану

При додаванні незначної кількості води до рідкого $TiCl_4$ утворюються гідроксохлориди, які перетворюють в оксихлорид:

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow Ti(OH)_2Cl_2 + 2HCl \qquad (6.2)$$

$$Ti(OH)_2Cl_2 + TiCl_4 \rightarrow 2TiOCl_2 + 2HCl$$

При розчиненні $TiCl_4$ у холодній воді продукти гідратації будуть іншими. На першій стадії утворюються гідрати $TiCl_4 \cdot xH_2O$, де x змінюється в межах від 1 до 5 (і залежить від кількості води). Реакція гідратації перебігає зі значним тепловим ефектом: температура розчину підвищується і весь титан випадає в осад у вигляді $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$.

Тетрахлорид титану реагує з лугами і типовими відновниками:

$$TiCl_4 + 4NaOH \rightarrow TiO(OH)_2 + 4NaCl + H_2O$$

$$2TiCl_4 + H_2 \rightarrow 2TiCl_3 + 2HCl$$

$$3TiCl_4 + Ti \rightarrow 4TiCl_3$$

$$TiCl_4 + Ti \rightarrow 2TiCl_2$$

$$TiCl_4 + H^0 \xrightarrow{Zn,\ HCl\ \text{ðî çâ}} TiCl_3 + HCl$$

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow 2MgCl_2 + Ti$$

$$TiCl_4 + 4NaH \rightarrow 4NaCl + Ti + 2H_2$$

З хлоридами лужних металів (в розплавах) і амонію $TiCl_4$ утворює комплексні сполуки – гексахлортитанати $M_2^I[TiCl_6]$:

$$TiCl_4 + 2MCl \rightarrow M_2[TiCl_6]$$

Літій і натрій таких сполук не утворюють. Відомі нижчі хлориди титану $TiCl_3$, $TiCl_2$ і TiCl. Синтез монохлориду відбувається внаслідок термічної дисоціації пари $TiCl_4$, нагрітої до температури понад 1500 °C. $TiCl_3$ і $TiCl_2$ є нестійкими сполуками, які можуть існувати тільки у рівновазі з продуктами диспропорціонування.

$TiCl_2$ – кристалічна речовина, що спалахує у вологому повітрі. Вступає у реакцію приєднання з неорганічними і органічними сполуками, легко окиснюється, з водою взаємодіє із витисненням водню.

$$TiCl_2 + 6H_2O \xrightarrow{t=0\ ^\circ C} [Ti(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$$

$$2TiCl_2 + 12H_2O \rightarrow 2[Ti(H_2O)_5(OH)]Cl_2 + H_2$$

$$TiCl_2 + O_2 \rightarrow TiO_2 + Cl_2$$

Розкладається кислотами і лугами

$$2TiCl_2 + 2HCl \rightarrow 2TiCl_3 + H_2$$

$$TiCl_2 + 2NaOH_{(конц)} \underset{\text{в атм. } H_2}{\overset{t=0\ ^\circ C}{\rightleftarrows}} Ti(OH)_2 + 2NaCl$$

$$2Ti(OH)_2 + O_2 \leftrightarrows 2TiO(OH)_2$$

Одержують відновленням $TiCl_4$ розрахованою (стехіометричною) кількістю титану у вакуумі при 800–900 °C:

$$TiCl_4 + Ti \leftrightarrows 2TiCl_2,$$

але іноді застосовують і реакцію диспропорціонування:

$$2TiCl_3 \leftrightarrows TiCl_2 + TiCl_4$$

$TiCl_3$ є більш стійкою сполукою, ніж $TiCl_2$, має вищу схильність до реакцій приєднання, в розчинах лужних металів утворює комплексні сполуки типу $M^I[TiCl_4]$ і $M^I_3[TiCl_6]$. Отримати $TiCl_3$ можна відновленням $TiCl_4$ титаном, калієм, натрієм або воднем при 600–800 °С:

$$2TiCl_4 + H_2 \leftrightarrows 2TiCl_3 + 2HCl$$

Трихлорид титану доволі стійкий у водних розчинах, піддається гідролізу тільки при нагріванні. При додаванні до його розчинів хлоридної кислоти одержують кристалогідрат $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, в якому (як і у розчині) титан знаходиться у вигляді комплексного іона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

$$TiCl_3 + 6H_2O \rightarrow [Ti(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

$$[Ti(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrows [Ti(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

Розкладається лугами

$$TiCl_3 + 3NaOH \rightarrow Ti(OH)_3 + 3NaCl$$

$$2Ti(OH)_3 + O_2 \rightarrow 2TiO(OH)_2 + H_2O_2$$

Як видно з попередньої реакції, $TiCl_3$ – сильний відновник:

$$4TiCl_3 + 4HCl_{(конц)} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4[Ti(H_2O)_2Cl_4]$$

$$5TiCl_3 + 8HCl_{(конц)} + KMnO_4 + 6H_2O \rightarrow 5[Ti(H_2O)_2Cl_4] + KCl + MnCl_2$$

$$4TiCl_3 + 4HCl_{(конц)} + SO_2 + 6H_2O \rightarrow 4[Ti(H_2O)_2Cl_4] + S$$

$$2TiCl_3 + 2HCl_{(конц)} + (NH_3OH)Cl + 3H_2O \rightarrow 2[Ti(H_2O)_2Cl_4] + NH_4Cl$$

Окиснювальна здатність цього реагенту є дуже слабкою

$$TiCl_3 + H^0(Zn, розв.\ HCl) + 6H_2O \xrightarrow{t} [Ti(H_2O)_6]Cl_2 + HCl$$

$$2TiCl_3 + Ti \rightarrow 3TiCl_2$$

Хлорид цирконію – біла летка кристалічна речовина, що гідролізується водою подібно до хлориду титану (6.2). При нагріванні $ZrCl_4$ за присутності металічного цирконію відбувається відновлення $ZrCl_4$ до чорного дихлориду:

$$ZrCl_4 + Zr \leftrightarrows 2ZrCl_2$$

При відновленні $ZrCl_4$ без доступу повітря металічним алюмінієм при 350 °С утворюється червоно-коричневий $ZrCl_3$, який диспропорціонує при подальшому нагріванні:

$$2ZrCl_3 \leftrightarrows ZrCl_2 + ZrCl_4$$

Аналогічні за формою реакції спостерігаються для бромідів і йодидів цирконію та гафнію, що зайвий раз підкреслює їхню хімічну тотожність.

Оксохлориди. Розчинення $ZrCl_4$ і $HfCl_4$ у воді супроводжується бурхливою реакцією і руйнуванням вихідної структури цих речовин.

$$\mathbf{4E}OCl_2 + 20H_2O_{(хол)} \rightarrow [\mathbf{E}_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 8Cl^-$$

При упарюванні хлоридних розчинів до появи кристалів і наступному охолодженні кристалізуються оксохлориди, склад яких може бути наданий емпіричною формулою $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$. Гідратовані оксихлориди добре розчиняються у воді; в хлоридній кислоті, розчинах хлоридів лужних металів і кальцію розчинність зменшується. При плавленні ці сполуки розкладаються

$$2\mathbf{E}OCl_2 \xrightarrow{t > 500\ ^\circ C} \mathbf{E}Cl_4 + \mathbf{E}O_2$$

Вони реагують з гарячою водою і парою:

$$2\mathbf{E}OCl_2 + 6H_2O_{(гор)} \rightarrow \mathbf{E}_2Cl_2O_3 \cdot 5H_2O + 2HCl$$

$$\mathbf{E}OCl_2 + H_2O_{(пара)} \rightarrow \mathbf{E}O_2 + 2HCl$$

Розкладаються лужними розчинами і беруть участь у реакції обміну:

$$\mathbf{E}OCl_2 + 2NaOH_{(розв)} \rightarrow \mathbf{E}O(OH)_2 + 2NaCl$$

$$\mathbf{E}OCl_2 + Na_2S + 2H_2O \rightarrow \mathbf{E}O(OH)_2 + H_2S + 2NaCl$$

$$\mathbf{E}OCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow \mathbf{E}O(OH)_2 + CO_2 + 2NaCl$$

$$ZrOCl_2 + Na_2SiO_4 + 2HCl_{(розв)} \rightarrow ZrSiO_4 + H_2O + 4NaCl$$

Броміди. З бромом титан утворює ряд солей $TiBr_4$, $TiBr_3$, $TiBr_2$ і $TiBr$, які за властивостями близькі до хлоридів. Тетрабромід одержують дією

брому на титан і його сплави, а також на TiO_2 в присутності графіту або за обмінною реакцією

$$TiCl_4 + 4HBr \leftrightarrows TiBr_4 + 4HCl$$

$TiBr_4$ – тверда кристалічна речовина, дуже гігроскопічна, що легко піддається гідролізу. $TiBr_3$ і $TiBr_2$ можна одержувати за реакціями відновлення і диспропорціонування, аналогічно до реакцій за участю хлориду титану. Броміди легше піддаються термічній дисоціації з утворенням металічного титану.

Йодиди. Йодиди застосовують для одержання чистих металів методом термічної дисоціації. З йодом титан утворює йодиди TiI_4, TiI_3 і TiI_2. Йодиди найменш стійкі серед галідів титану. Їх утворення відбувається при взаємодії йоду з титаном і його сплавами, але не з кисневмісними сполуками. Тетрайодид легко піддається термічній дисоціації з виділенням титану і йоду. При взаємодії тетрайодиду з відновниками імовірна значна кількість оборотних реакцій. Наприклад, взаємодію TiI_4 з титаном у вакуумі можна надати схемою:

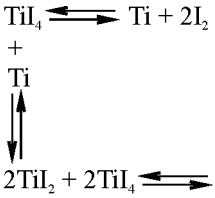


Рис. 6.4. Схема претворень при взаємодії титану з його тетрайодидом у вакуумі

6.4.4. Інші сполуки (нітриди, карбіди, сульфіди, силіциди)

Нітриди. Взаємодія металів з нітрогеном відбувається повільніше і за більш високої температури, ніж з оксигеном. Нітрид титану (як і нітриди цирконію та гафнію) має багато спільних рис з його карбідом.

Титану притаманна здатність до розчинення великої кількості нітрогену з утворенням α-твердого розчину. З підвищенням концентрації нітрогену утворюється нітрид TiN, який має широку область гомогенності ($TiN_{0,38–1,2}$), причому перевищення вмісту нітрогену в складі сполуки проти стехіометрії можливе лише за високого тиску.

Загальні методи одержання нітридів – взаємодія порошків металу з нітрогеном або амоніаком при 800–1200 °С, іншим методом є так званий низькотемпературний синтез:

$$TiCl_4 + NH_3 \xrightarrow{t<0\ ^\circ C} Ti(NH_2)_4 \xrightarrow{t=200-400\ ^\circ C} TiN_{1-x}$$

Технічні нітриди одержують відновленням оксидів металів карбоном та іншими відновниками в середовищі нітрогену за температур нижче 1200 °С; але при цьому нітриди засмічуються сполуками оксигену і карбону:

$$TiO_2 + C + N_2 \rightarrow TiN_{1-x} + CO$$

Золотаво-жовті нітриди ZrN і HfN, що мають значно ширші області гомогенності, утворюються при нагріванні Zr або Hf в атмосфері нітрогену в інтервалі температур 700–800 °С. Такі сполуки є стійкими аж до температури плавлення.

Карбіди. Титан утвоює тільки монокарбід TiC, точніше TiC_{1-x}, оскільки має широку область гомогенності.

Поєднання металічного зв'язку з ковалентною складовою забезпечує високу міцність кристалічної гратки, тому карбід титану відносять до числа найбільш тугоплавких і твердих сполук. Карбід титану є жароміцним до температури 1000–1200 °С, на його поверхі утворюється плівка з оксикарбідів, які запобігають подальшому окисненню. Кислоти й луги діють на TiC слабко; розкласти його можна лише дією суміші концентрованих хлоридної і нітратної кислот або сплавленням з лугами.

Класичні методи синтезу карбіду титану – прямий синтез з елементів в інертній атмосфері в електродуговій печі і спікання порошків оксидів з карбоном за температур, нижчих температури плавлення. В останньому випадку карбіди виявляються забрудненими оксигеном, тому перевагу віддають гідридам.

Карбіди цирконію і гафнію зазвичай одержують прожарюванням оксиду з сажою в атмосфері водню або оксиду карбону в трубчастій вугільній печі при температурі 2000 °С.

$$ZrO_2 + 3C \rightarrow ZrC + 2CO$$

Ці сполуки – найтугоплавкіші з усіх неорганічних речовин, вони до того ж мають високу твердість.

Силіциди. Титан утворює три силіциди – Ti_5Si_3, TiSi і $TiSi_2$. Домішки силіцію зменшують температуру плавлення титану. Розчинність силіцію у α-Ti (до 1 ат. %) менша, ніж у β-Ti (біля 5,5 ат. %), тому силіцій зменшує температуру α–β перетворення. Сплави титану, що містять до 11 ат. % силіцію, за високої температури можна механічно обробляти, зокрема куванням, тоді як зазвичай силіциди є крихкими. Силіциди одержують спіканням порошків титану і силіцію у вакуумі або алюмотермічним відновленням суміші TiO_2 з SiO_2.

У системі Zr –Si утворюються силіциди Zr_2Si, Zr_5Si_3, ZrSi і $ZrSi_2$, гафній утворює силіциди такого ж складу. Силіциди цирконію і гафнію можна виготовити звичайними методами – синтезом з елементів, нагріванням ZrO_2, HfO_2, Na_2ZrF_6 з надлишком силіцію.

Сульфіди. Сульфіди типу $\mathbf{E}S_2$ можуть бути одержані прямим поєднанням елементів при нагріванні або взаємодією гідрогенсульфіду з хлоридами при температурі близько 600 °С. При дії гідрогенсульфіду на водні розчини солей цирконію і гафнію ніяких осадів не випадає.

Сульфід цирконію – темно-коричневий порошок. Водою не розкладається, на повітрі стійкий, але при нагріванні горить з утворенням оксиду. Практичного застосування сульфіди підгрупи титану поки не мають.

6.5. Гідроксосполуки

Гідроксид титану. Така сполука має змінний склад, найбільш імовірна емпірична її формула $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$. На початку досліджень осади гідроксиду титану, одержані в різних умовах, розглядали як титанові кислоти, яким приписували певний склад і будову: $TiO_2 \cdot 2H_2O$ (H_4TiO_4) – ортотитанова кислота, $TiO_2 \cdot H_2O$ (H_2TiO_3) – метатитанова кислота. Експериментальні дані цю точку зору не підтверджують, оскільки гидроксид титану не виявляє кислотні властивості.

Способи одержання. Гідрати оксидів усіх трьох елементів можуть бути одержані тільки непрямим шляхом. Гідроксид титану (IV) можна син-

тезувати осадженням амоніаком або іншими основами з розчинів солей титану, розкладанням титанатів лужних металів розведеними кислотами і гідролізом титанвмісних розчинів. Склад і властивості утворених при цьому гелеподібних осадів залежать від багатьох чинників: концентрації розчинів, природи аніону і осаджувача, температури.

Хімічні властивості. TiO_2 (як і ZrO_2 та HfO_2) не взаємодіють з водою, тому що їх основні і, особливо, кислотні властивості вельми слабенькі.

Гідроліз розчинів солей титану можна подати рядом реакцій:

$$Ti(H_2O)_6^{4+} + H_2O \leftrightarrows [Ti(OH)(H_2O)_5]^{3+} + H_3O^+$$

$$[Ti(OH)(H_2O)_5]^{3+} + H_2O \leftrightarrows [Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+} + H_3O^+$$

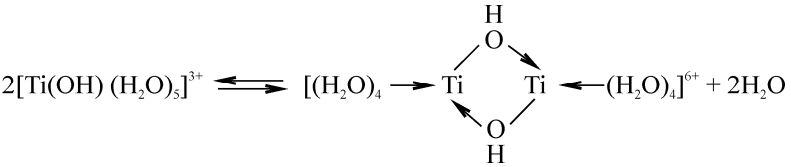
$$[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \leftrightarrows [Ti(OH)_3(H_2O)_3]^{+} + H_3O^+$$

$$[Ti(OH)_3(H_2O)_3]^{+} + H_2O \leftrightarrows [Ti(OH)_4(H_2O)_2]^{0} + H_3O^+$$

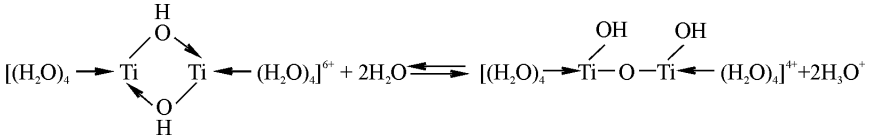
Крім того, в розчині може відбуватись реакція, що веде до утворення іона титанілу:

$$[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrows [TiO(H_2O)_4]^{2+} + H_2O$$

Гідроліз солей титану приводить до гідролітичної полімеризації і утворенню так званих ***олових*** сполук, в яких атоми титану зв'язані між собою містковими ОН-групами:



з подальшим переходом в місткові оксогрупи:



Підтвердженням цієї схеми є повільне зменшення pH при старінні гелів гідроксиду титану.

Зворотні процеси перетворення олових сполук у мономірні іони відбувається дуже повільно, а перетворення ж оксогруп в олові майже неможливо. Спільний перебіг реакцій гідролізу, оляції, оксоляції (гідролітичної полімеризації) веде до утворення ланцюгів з великою кількістю атомів титану. В подальшому поліядерні комплекси зростають до розмірів колоїдних частинок, в яких окремі ланцюжки з'єднані один з одним:

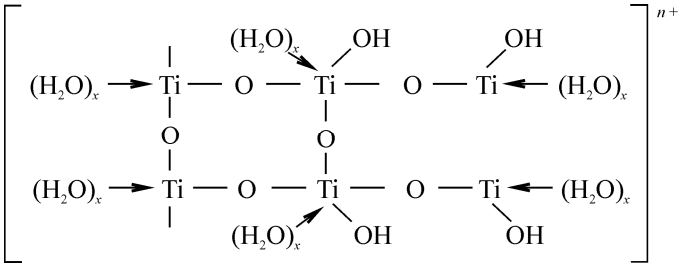


Рис. 6.5. Схема утворення ланцюгів з поліядерних комплексів титану при його гідролітичній полімеризації (наведено обєднання тільки двох ланцюжків)

Утворена міцела має визначені структуру і заряд: атоми титану в ній зв'язані оксо- і гідроксомістками (на схемі вказані лише оксомістки), з часом відбувається коагуляція і осадження гідроксиду.

При нагріваннні гідроксид втрачає воду і перетворюється на кристалічний оксид TiO_2.

Іони Ti^{3+} і Ti^{2+} мають менший заряд, але більші іонні радіуси, ніж Ti^{4+}, тому водні розчини їх сполук не настільки здатні до гідролізу.

Титанати. Діоксид титану утворює з оксидами елементів I, II і III груп періодичної системи численні титанати:

$$TiO_2 + M_xO_y \rightarrow M_mTiO_n$$

Однак назва «титанати» не повною мірою відповідає їх природі, оскільки тільки в одному випадку встановлено наявність ізольованих іонів титанату (в Ba_2TiO_4), тому їх скоріше необхідно відносити до складних оксидів. При спіканні або сплавленні TiO_2 з оксидами чи карбонатами

лужних металів утворюються сполуки типу $mM_2O \cdot nTiO_2$; найчастіше $m = 1$ або 2, а $n = 1$ (наприклад, Na_2TiO_3 та Na_4TiO_4):

$$TiO_2 + M_2CO_3 \rightarrow M_mTiO_n + xCO_2$$

Більшість титанатів лужних металів гідролізується водою.

У процесі спікання TiO_2 з оксидами, карбонатами та іншими термічно нестійкими сполуками лужноземельних металів, берилію, магнію, цинку та кадмію при 600 –2000 °С або в процесі кристалізації хлоридних розплавів, до яких вводять відповідний карбонат, при 1200–1300 °С утворюються сполуки типу $m\mathrm{Me^{II}O}\cdot nTiO_2$. Аналогічні речовини утворюються з нижчими оксидами металів IV–VIII груп (PbO, MnO, FeO, NiO і т.ін.). У той же час ZrO_2 і HfO_2 з означеними оксидами IV–VIII груп (крім PbO) не реагують. Титанати лужноземельних і інших металів – доволі стійкі сполуки, що плавляться, як правило, конгруентно при високій температурі та розкладаються тільки кислотами.

Синтезувати титанати можна також упарюванням гідроксиду титану з концентрованими лугами. Одержані гідратовані сполуки перетворюються на безводні при нагріванні. Утворення титанатів інших елементів полегшується, якщо суміші вихідних компонентів одержані сумісним осадженням гідроксидів, оскільки внаслідок кращого контакту між компонентами можна знизити температуру наступної обробки.

Пероксиди. При додаванні гідроген пероксиду або інших пероксидів до розведених розчинів сульфату титану, цирконію або гафнію утворюються комплекси, що містять перекисну групу, при цьому розчини Ti (IV) забарвлюються в глибокий жовтий колір. На цьому грунтується один з аналітичних методів виявлення сполук Ti (IV) і пероксиду гідрогену.

$$\mathbf{E}(SO_4)_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2[\mathbf{E}O_2(SO_4)_2]$$

Комплекси дуже стійкі; осадити гідроксид титану амоніаком вдається лише після руйнування пероксидної групи. В доволі кислому середовищі комплекс дисоціює з утворенням пероксотитаніл-іона.

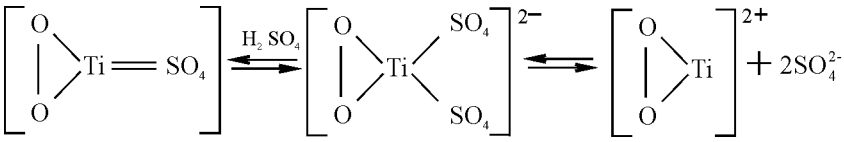


Рис. 6.6. Схема кислотної дисоціації титан (IV) пероксосульфату

При додаванні до розчину титану в концентрованій H_2SO_4 охолодженого розчину K_2SO_4, що містить H_2O_2, можна одержати жовто-червону комплексну сіль $K_2[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$. Вона розчиняється у розведеній H_2SO_4 без руйнування; при розчиненні у воді утворюється осад гідропероксиду:

$$K_2[TiO_2(SO_4)_2] + 3H_2O \rightarrow TiO_3 \cdot 2H_2O\downarrow + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Осад $TiO_3 \cdot 2H_2O$ утворюється також при дії H_2O_2 і розчинів амоніаку або лугів на концентровані розчини сульфатів і хлоридів титану, при обробці свіжоосадженого гідроксиду титану нейтральним розчином H_2O_2. Безводний пероксид титану TiO_3 одержують додаванням $TiCl_4$ і H_2O_2 до етанолу. Гідропероксиди титану – сполуки, в яких присутність пероксо-групи посилює кислотні властивості і здатність до комплексоутворення. З лужних розчинів в присутності H_2O_2 спиртом можна виділити солі з різним числом пероксо-груп, наприклад, $K_4TiO_8 \cdot 6H_2O$ – сіль надтитанової кислоти, що містить чотири пероксидні групи.

При додаванні гідроген пероксиду до лужних розчинів солей цирконію і гафнію утворюються пероксидні сполуки – надкислоти, які можна виділити у вигляді драглеподібних осадів. Склад цих сполук відповідає гідроксиду, в якому одна або декілька груп OH заміщені групою O – OH. Надкислоти здатні до утворення відповідних солей.

6.6. Солі кисневмісних кислот

Сульфати. Властивості сульфатів титану обумовлені переважним внеском ковалентного характеру зв'язків, що дуже суттєво відрізняються від властивостей звичайних солей. В літературі сульфати розглядають як сполуки з різним співвідношенням $TiO_2 : SO_3 : H_2O$, що утворюються внаслідок сумісного перебігу процесів гідролізу, оляції і заміщення аніонів.

Сульфат титану $Ti(SO_4)_2$ можна одержати в безводному середовищі після тривалого кип'ятіння розчину $TiCl_4 \cdot SO_3$ в сульфурил хлориді SO_2Cl_2 зі зворотним холодильником:

$$TiCl_2 + 6SO_3 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

Інший метод синтезу $Ti(SO_4)_2$ – кристалізація з підсилених олеумом сульфатних розчинів, що містять не менше 80 % SO_3. Властивості сульфату титану і характер реакції його утворення (низька швидкість) свідчать, що це – іонна сполука. Її кристали дуже гігроскопічні, у воді розчиняються з розкладанням.

З сульфатних розчинів, що містять 63–80 % SO_3, вище 100 °С кристалізується безводний оксисульфат (титанілсульфат) $TiOSO_4$ – гігроскопічна речовина:

$$TiOSO_4 + H_2O_{(волога)} \rightarrow TiSO_4(OH)_2$$

Безводний титанілсульфат не надто добре розчиняється у воді і розведеній сульфатній кислоті, значно краще – моногідрат титанілсульфату $TiOSO_4 \cdot H_2O$, розчинність якого залежить від концентрації H_2SO_4. При температурах понад 580 °С відбувається його розкладання на оксид і газ:

$$TiOSO_4 \rightarrow TiO_2 + SO_3$$

Кристалогідрат $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ в 70 %-вій сульфатній кислоті втрачає гідратну воду:

$$TiOSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrows TiOSO_{4\,(насич)} + 2H_2O$$

Розчини сульфатів титану у воді за рядом властивостей відрізняються від істинних і колоїдних розчинів, хоча всі вони демонструють ефект Тиндаля. В більшості випадків при їх упарюванні утворюється склоподібна маса, а не кристалічний осад. У той же час іони титану перетинають діафрагму, що є проникною тільки для іонів. Наявність таких протирічь у властивостях розчинів сульфатів титану поясняють тим, що титан входить до їх складу як у іонному, так і в колоїдному станах, що знаходяться між собою у рівновазі. В концентрованих і сильнокислих розчинах переважає

іонний стан, характерною ознакою якого є розмаїття іонних форм, а в розведених і слабокислих – колоїдний стан.

Складність і метастабільність іонних рівноваг у розчинах сульфату титану обумовлена одночасним перебігом реакцій гідролізу, дисоціації, комплексоутворення і гідролітичної полімеризації.

При концентрації H_2SO_4 менше 0,5 моль/л в розчинах можливе утворення різноманітних оксокатіонів $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_3^{+}$, $Ti(OH)_2HSO_4^{+}$, $Ti(OH)HSO_4^{2+}$, $Ti(HSO_4)^{3+}$ та ін., зокрема:

$$TiOSO_{4(розв)} + 5H_2O_{(хол)} \leftrightarrows [Ti(H_2O)_4(OH)_2]^{2+} + SO_4^{2-}$$

З підвищенням концентрації кислоти з'являються нейтральні й аніонні комплекси $TiOSO_4^0$, $Ti(OH)_3HSO_4^0$, $[TiO(SO_4)_2]^{2-}$ та $[Ti(SO_4)_3]^{2-}$.

Кип'ятіння розчинів (навіть сильнокислих) веде до майже повного переходу титану в колоїдну форму, коагуляції частинок і виділення гідроксиду титану за реакцією:

$$TiOSO_4 + 2H_2O_{(гор)} \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2SO_4$$

Додавання сульфатів лужних металів до розчинів сульфату титану підвищує їхню стійкість до гідролізу. З таких розчинів можна виділити сполуки типу $K_2[Ti(SO_4)_3]\cdot 3H_2O$ і $K_2[TiO(SO_4)_2]\cdot 3H_2O$. Комплексні сульфати погано розчиняються в концентрованій сульфатній кислоті, а в холодній воді розкладаються з виділенням $TiO(OH)_2\cdot xH_2O$.

Оксисульфат титану руйнується лугами, гідратом амоніаку, розчинами карбонатів і сульфідів лужних металів:

$$TiOSO_4 + 2NaOH_{(розв)} \rightarrow TiO(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$TiOSO_4 + 2(NH_3\cdot H_2O)_{(конц)} \rightarrow TiO(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$TiOSO_4 + Na_2CO_{3\,(конц)} + H_2O_{(гор)} \rightarrow TiO(OH)_2 + CO_2 + Na_2SO_4$$

У кислому середовищі він відновлюється залізом і цинком, точніше атомарним воднем, що виділяється при розчиненні цих металів, до сульфату титану (III):

$$2TiOSO_4 + H_2SO_{4\,(розв)} + 2H^0\,(Fe, Zn) \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O \qquad (6.3)$$

або при взаємодії з воднем, що виділяється в процесі електролізу

$$4TiOSO_4 + 2H_2SO_{4\,(розв)} \xrightarrow{електроліз} 2Ti_2(SO_4)_3 + O_2 + 2H_2O \qquad (6.4)$$

$Ti_2(SO_4)_3$ можна одержати, крім реакцій (6.3 і 6.4), також і взаємодією титану з гарячою сульфатною кислотою:

$$2Ti + 6H_2SO_{4\,(конц.,\,гор)} \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

У слабокислих розчинах іон Ti^{3+}, гідратований шістьма молекулами води – $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, зумовлює фіолетове забарвлення. В концентрованих розчинах сульфатна кислота заміщує частину молекул води у гідратній оболонці на сульфогрупи, внаслідок чого колір змінюється на блакитний. Іон $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ доволі стійкий, окиснюється і гідролізується повільно. З водного розчину можна виділити тверду фіолетову сіль $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, яка розкладається при прожарюванні (500 – 600 °С):

$$Ti_2(SO_4)_3 \rightarrow 2TiO_2 + 2SO_3 + SO_2$$

Ця ж сполука слабо реагує з лугами, піддається гідролізу:

$$Ti_2(SO_4)_{3\,(т)} + 6NaOH_{\,(розв)} \leftrightarrows 2Ti(OH)_{3\,(фіол)} + 3Na_2SO_4$$

$$Ti_2(SO_4)_{3\,(розв)} + 12H_2O \xrightarrow{в\ розв.\ H_2SO_4} 2[Ti(H_2O)_6]^{3+}_{(фіол)} + 3SO_4^{2-}$$

Окиснюється до Ti (IV) відповідно до реакцій:

$$Ti_2(SO_4)_{3(сусп)} \xrightarrow{t>220\ °C,\ â\ êî\ í\ ö.\ H_2SO_4} 2TiOSO_4 + SO_2$$

$$2Ti_2(SO_4)_3 + O_2 + 6H_2O \xrightarrow{в\ розв.\ H_2SO_4} 4TiSO_4(OH)_2 + 2H_2SO_4$$

$$Ti_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 12H_2O \xrightarrow{в\ розв.\ H_2SO_4} 10TiSO_4(OH)_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

$$Ti_2(SO_4)_3 + M_2SO_{4\,(насич)} + 24H_2O \xrightarrow{t=0\ °C,\ в\ розв.\ H_2SO_4} 2\{MTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}_{(черв)}\ (M = Rb, Cs)$$

А також відновлюється за реакціями:

$$Ti_2(SO_4)_3 + 2H^0\,(Zn,\ розв.\ H_2SO_4) \xrightarrow{t} 2TiSO_4 + H_2SO_4$$

Нітрати. Безводний $Ti(NO_3)_4$ утворюється при тривалій взаємодії N_2O_4 з $TiCl_4$, охолодженим до -60 °C, має вигляд жовтого порошку, стійкого при кімнатній температурі тільки у запаяній ампулі. Водою ця сполука розкладається з виділенням гідроксиду титану, діоксиду нітрогену і кисню.

$$Ti(NO_3)_4 + H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + 4NO_2 + O_2$$

Гіроксид титану доволі добре розчиняється в нітратній кислоті, однак будь-яких сполук визначеного складу з таких розчинів виділено не було. Це пояснюють слабкими металічними властивостями титану і низькою здатністю іона NO_3^- до координації і утворення комплексних сполук з титаном, однак у загальному вигляді цю реакцію можна записати як

$$TiO(OH)_2 + 2HNO_{3\,(конц)} \rightarrow Ti(NO_3)_2(OH)_{2\,(р)} + H_2O$$

Ортофосфати. Малорозчинні осади фосфатів титану змінного складу утворюються при додаванні фосфатної кислоти або розчинних фосфатів до розчинів сульфатів або хлоридів титану. Відомий тільки один кристалічний фосфат сталого складу, що відповідає емпіричній формулі $TiO_2 \cdot P_2O_5$, який утворюється при розчиненні $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$ у фосфатній кислоті при температурі кипіння. Фосфати титану мають високу розчинність у надлишку фосфатної кислоти внаслідок перебігу реакцій комплексоутворення. Комплексні сполуки титану з аніоном PO_4^{3-}, наприклад $K_2[(TiO)_2(PO_4)_3]$ або $K_2[Ti_4(PO_4)_6]$, утворюються при сплавленні TiO_2 з фосфатами лужних металів.

6.7. Способи одержання

За високих температур Ti, Zr і Hf виявляють хімічну активність, тому виділення їх у чистому вигляді є складним завданням.

Метали високого ступеня чистоти одержують термічним розкладанням тетрайодидів $\mathbf{E}I_4$ при підвищеній температурі у вакуумі (метод термічної дисоціації йодиду):

$$\mathbf{E}I_4 \xrightarrow{t} \mathbf{E} + 2I_2$$

У металургійній промисловості застосовують способи одержання металевого титану, які можна поділити на три групи: металотермія, електроліз, термічна дисоціація.

6.7.1. Металотермічні способи

Теоретично, виходячи з термодинамічних даних, для одержання металевого титану можна застосовувати оксиди, хлориди і гексафторотитанати.

Відновлення діоксиду титану. TiO_2 можна відновити до металу кальцієм, магнієм, алюмінієм, а за високої температури і карбоном, наприклад:

$$3TiO_2 + 4Al \leftrightarrows 3Ti + 2Al_2O_3 \ (\Delta H_{298} = -587{,}8 \text{ кДж/моль})$$

Титан-алюмінієвий сплав можна піддати електролітичному рафінуванню; рафінований сплав практично не містить кисню.

Відновлення тетрахлориду титану. $TiCl_4$ можна відновити декількома металами, однак не всі доцільно застосовувати для практичної реалізіції. Найбільш повно задовольняють вимогам магній і натрій:

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow 2MgCl_2 + Ti$$

6.7.2. Електроліз

Титан неможливо одержати електролізом водних розчинів, оскільки стандартний електродний потенціал титану від'ємніший за потенціал виділення водню з водних розчинів навіть на платиновому електроді. Одержання титану стає можливим при електрілізі розплавів, в яких напруга розкладання сполук титану менша за напругу розкладання галогенідів лужних і лужноземельних металів, що застосовують у ролі компонентів електроліту.

6.7.3. Термічна дисоціація або йодидне рафінування титану

Одержаний металотермічним способом титан містить доволі значну кількість домішок, що змінюють його властивості. Найбільшого розповсюдження набуло рафінування титану методом термічної дисоціації йодидів. Метод грунтується на переведенні титану у легколеткі йодиди, тому хоча процесс і недостатньо продуктивний через великі енергетичні витрати, однак він дозволяє одержувати метал з вмістом титану 99,9999 %.

У теперішній час майже весь ***металевий цирконій*** одержують відновленням $ZrCl_4$ магнієм. Спосіб відомий під назвою ***«метод Кроля»*** і полягає, головним чином, у наступному: чистий $ZrCl_4$ відновлюють до металу за допомогою металевого магнію в атмосфері гелію з наступним видаленням надлишкового магнію і утвореного хлориду магнію сублімацією при 900 °С у високому вакуумі.

Відомими є також інші способи одержання металевого цирконію: відновлення ZrO_2 кальцієм, магнієм, алюмінієм, вугіллям, карбідом цирконію, гідридом кальцію; відновлення $ZrCl_4$ натрієм або кальцієм; відновлення фториду цирконію або фторцирконату лужного металу натрієм чи алюмінієм:

$$K_2[ZrF_6] + 4Na \rightarrow 4NaF + 2KF + Zr$$

Електролізом розплавів складу $AlCl_3$–KCl–NaF–ZrO_2, 2KF–ZrF_4, KCl–NaCl–K_2ZrF_6, KCl–NaCl–NaF–ZrO_2, $ZrCl_4$–NaCl можна отримати порошкоподібні осади сірого або чорного кольору з вмістом металевого цирконію на рівні 70 – 90 %.

Металевий гафній також одержують за методом Кроля, очищення гафнію здійснюють за допомогою йодидного методу.

6.8. Електрохімічні властивості

Змінний ступінь окиснення Ti, Zr, Hf обумовлює існування у водному розчині широкого кола окисно-відновних систем, потенціали яких наведено в табл. 6.4.

Таблиця 6.4. – Потенціали окисно-відновних систем

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Титан Іонні рівноваги	
$TiO^{2+} + 2H_2O = HTiO_3^- + 3H^+$ $TiO^{2+} / HTiO_3^-$	$\lg([HTiO_3^-]/[TiO^{2+}]) = -16{,}82 + 3\,pH$ $pH = 5{,}61$

Продовження табл. 6.4

Електродні реакції у розчині	
$Ti^{2+} = Ti^{3+} + e$	$-0{,}368 + 0{,}059\lg([Ti^{3+}]/[Ti^{2+}])$
$Ti^{2+} + H_2O = TiO^{2+} + 2H^+ + 2e$	$-0{,}135 - 0{,}059\,pH + 0{,}0295\lg([TiO^{2+}]/[Ti^{2+}])$
$Ti^{2+} + 3H_2O = HTiO_3^- + 5H^+ + 2e$	$0{,}362 - 0{,}1475\,pH + 0{,}0295\lg([HTiO_3^-]/[Ti^{2+}])$
$Ti^{3+} + H_2O = TiO^{2+} + 2H^+ + e$	$0{,}100 - 0{,}1182\,pH + 0{,}059\lg([TiO^{2+}]/[Ti^{3+}])$
$TiO^{2+} + H_2O = TiO_2^{2+} + 2H^+ + 2e$	$1{,}800 - 0{,}059\,pH + 0{,}0295\lg([TiO_2^{2+}]/[TiO^{2+}])$
$HTiO_3^- + H^+ = TiO_2^{2+} + H_2O + 2e$	$1{,}303 + 0{,}0295\,pH + 0{,}0295\lg([TiO_2^{2+}]/[HTiO_3^-])$
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$Ti + H_2O = TiO + 2H^+ + 2e$	$-1{,}306 - 0{,}059\,pH$
$2TiO + H_2O = Ti_2O_3 + 2H^+ + 2e$	$-1{,}123 - 0{,}059\,pH$
$3Ti_2O_3 + H_2O = 2Ti_3O_5 + 2H^+ + 2e$	$-0{,}490 - 0{,}059\,pH$
$Ti_2O_3 + H_2O = 2TiO_2 + 2H^+ + 2e$	$-0{,}556 - 0{,}059\,pH$
$Ti_3O_5 + H_2O = 3TiO_2 + 2H^+ + 2e$	$-0{,}589 - 0{,}059\,pH$
$Ti^{2+} + H_2O = TiO + 2H^+$	$\lg[Ti^{2+}] = 10{,}91 - 2\,pH$
$2Ti^{3+} + 3H_2O = Ti_2O_3 + 6H^+$	$\lg[Ti^{3+}] = -8{,}09 - 3\,pH$
$HTiO_3^- + H^+ = TiO_2 + H_2O$	$\lg[HTiO_3^-] = -29{,}76 + pH$
$Ti = Ti^{2+} + 2e$	$-1{,}630 + 0{,}0295\lg[Ti^{2+}]$
$2Ti^{2+} + 3H_2O = Ti_2O_3 + 6H^+ + 2e$	$-0{,}478 - 0{,}1773\,pH - 0{,}0591\lg[Ti^{2+}]$
$Ti^{2+} + 2H_2O = TiO_2 + 4H^+ + 2e$	$-0{,}502 - 0{,}1182\,pH - 0{,}0295\lg[Ti^{2+}]$
$Ti^{3+} + 2H_2O = TiO_2 + 4H^+ + e$	$-0{,}666 - 0{,}2364\,pH - 0{,}0591\lg[Ti^{3+}]$
$Ti_2O_3 + 3H_2O = 2\,HTiO_3^- + 4H^+ + 2e$	$-0{,}601 - 0{,}1182\,pH + 0{,}0591\lg[HTiO_3^-]$
$TiO_2 = TiO_2^{2+} + 2e$	$2{,}182 + 0{,}0295\lg[TiO_2^{2+}]$
Цирконій Іонні рівноваги	
$Zr^{4+} + H_2O = ZrO^{2+} + 2H^+$ Zr^{4+} / ZrO^{2+}	$\lg([ZrO^{2+}]/[Zr^{4+}]) = 2{,}06 + 2\,pH$ $pH = -1{,}03$
$ZrO^{2+} + 2H_2O = HZrO_3^- + 3H^+$ $ZrO^{2+} / HZrO_3^-$	$\lg([HZrO_3^-]/[ZrO^{2+}]) = -19{,}95 + 3\,pH$ $pH = 6{,}65$

Закінчення табл. 6.4

Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 4H^+ + 4e$	$-1{,}553 - 0{,}059\,pH$
$Zr^{4+} + 2H_2O = ZrO_2 + 4H^+$	$\lg[Zr^{4+}] = -2{,}06 - 2\,pH$
$ZrO^{2+} + H_2O = ZrO_2 + 2H^+$	$\lg[ZrO^{2+}] = 1{,}15 - 2\,pH$
$ZrO_2 + H_2O = HZrO_3^- + H^+$	$\lg[HZrO_3^-] = -18{,}78 + pH$
$Zr = Zr^{4+} + 4e$	$-1{,}539 + 0{,}0148\lg[Zr^{4+}]$
$Zr + H_2O = ZrO^{2+} + 2H^+ + 4e$	$-1{,}570 - 0{,}0295\,pH + 0{,}0148\lg[ZrO^{2+}]$
$Zr + H_2O = HZrO_3^- + 2H^+ + 4e$	$-1{,}276 - 0{,}0740\,pH + 0{,}0148\lg[HZrO_3^-]$
Гафній Іонні рівноваги	
$Hf^{4+} + H_2O = HfO^{2+} + 2H^+$ Hf^{4+} / HfO^{2+}	$\lg([HfO^{2+}]/[Hf^{4+}]) = 1{,}61 + 2\,pH$ $pH = 0{,}8$
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$Hf + 2H_2O = HfO_2 + 4H^+ + 4e$	$-1{,}685 - 0{,}0591\,pH$
$Hf^{4+} + 2H_2O = HfO_2 + 4H^+$	$\lg[Hf^{4+}] = 1{,}01 - 4\,pH$
$HfO^{2+} + H_2O = HfO_2 + 2H^+$	$\lg[HfO^{2+}] = 2{,}62 - 2\,pH$
$Hf = Hf^{4+} + 4e$	$-1{,}700 + 0{,}0148\lg[Hf^{4+}]$
$Hf + H_2O = HfO^{2+} + 2H^+ + 4e$	$-1{,}724 - 0{,}0295\,pH + 0{,}0148\lg[HfO^{2+}]$

Корозія. В хімічних середовищах титан виявляє тривкість до дії вологого хлору, розчинів хлоридів і таких окисників, як нітратна кислота та суміш концентрованих нітратної і хлоридної кислот. При кімнатній температурі він стійкий проти дії розведених сульфатної, хлоридної і багатьох органічних кислот. Фторидна і фосфатна кислоти, а також розчини лугів середньої концентрації розчиняють титан, однак у розведених лугах він стійкий.

Титан має чудову тривкість як проти загальної, так і точкової (пітингової) корозії в розчинах більшості солей. Він стійкий до щілинної корозії, кавітації, ерозії, корозійної втоми і електрохімічної корозії. Однак його електрохімічні властивості призводять доволі часто до прискорення корозії металів, що знаходяться з ним у контакті.

Хоча титан кородує при дії на нього фторидної, хлоридної, сульфатної, оксалатної і метанової кислот, але у більшості випадків, за виключенням фторидної кислоти, корозію титану можна зменшити при застосуванні відповідних інгібіторів.

Корозія в морській воді. Завдяки високій корозійній стійкості титану в умовах морської атмосфери і у морській воді він посідає важливе місце у суднобудівній галузі, зокрема при виготовлені корпусів сучасних субмарин з атомними енергетичними системами. Його відносять до металів, не схильних до обростання морськими організмами, присутність яких спричиняє точкову або щілинну корозію. В гальванічному ряду різноманітних металів і сплавів у середовищі морської води титан за величиною стаціонарного електродного потенціалу розташований між сплавами з високою корозійною стійкістю, такими, як інконель, хастеллой і монель-метал (табл. 6.5). Таким чином, титан є катодом по відношенню до значної кількості конструкційних металів і сплавів, в парі з якими він зазвичай не кородує, але значно підсилює корозію більш активних металів.

6.9. Застосування

Титан є надзвичайно важливим конструкційним матеріалом як основи високоміцних сплавів для авіації, суднобудування і ракетної техніки. Саме на виготовлення сплавів йде значна частина титану, що виплавляється в світі. Титан у 12 разів міцніший за алюміній, в 4 рази – за залізо і мідь, а за такою важливою механічною характеристикою, як межа плинності, титан майже у 18 разів переважає алюміній. Титан зберігає високу механічну міцність при тих температурах, коли алюміній починає руйнуватись, тому незамінний при виготовленні аерокосмічних літальних апаратів. В Україні створюють унікальний протичовновий корабль – корвет «Луганськ» – один з найдосконаліших у світі кораблів цього типу, довжина якого сягає 50 метрів, а ширина – 10 метрів. «Луганськ» – найбільше у світі судно на підводних крилах, яке за рахунок трьох газотурбінних двигунів загальною потужністю 50 тисяч кінських сил здатне розвивати швидкість

понад 100 км/год. Цьому значною мірою сприяє найбільша система підводних крил з титанового сплаву, яка забезпечує хід корабля навіть при висоті хвиль понад 4 метри.

Таблиця 6.5 – Хімічний склад деяких корозійностійких сплавів, мас.%

Марка сплаву	Ni	Cr	Mo	Fe	Si	Cu	Інші елементи
Монель-метал	63–70	–	–	2,5	≤ 0,5	інше	Mn ≤ 2,0 Al ≤ 0,5
Інконель	77	15	–	7,0	0,25	–	C ≈ 0,06
Хастеллой А	основа	–	20–23	22	≤ 1	–	C ≈ 0,12 Mn ≈ 2,0
Хастеллой В	– || –	–	28–30	5–7		–	C ≈ 0,12 Mn ≈ 1,0
Хастеллой С	– || –	16,5	18	5–6		–	C ≈ 0,12 W ≈ 5,0
Хастеллой Д	– || –	–	–	10	10	–	C ≈ 0,12 Cu ≈ 3–5 Mn ≤ 1,0

Висока корозійна тривкість титану, інертність до дії біологічних середовищ та спорідненість з біологічними тканинами, яка зменшує ризик відторгнення, дозволяє використовувати його в ролі матеріалу для виготовлення імплантантів для протезування. Деяким сплавам титану, зокрема з нікелем, притаманний так званий «ефект пам'яті», коли вироби, сильно деформовані на холоді, при нагріванні знов набирають первинної форми. Широко застосовуються і численні сполуки титану – TiO_2 є каталізатором у багатьох органічних синтезах, входить до складу фарфорових мас, тугоплавких стекол, керамічних матеріалів з високою діелектричною проникністю як наповнювач, що підвищує міцність і термостійкість, його вводять в гумові суміші, він також є найкращим пігментом білої фарби, який не темніє та неотруйний. $TiCl_4$ застосовують як каталізатор синтезу поліетилену, титанат барію виявляє високі п'єзоелектричні властивості і за багатьма характеристиками перевершує такі поширені п'єзоелектрики, як кварц і сегнетова сіль.

Цирконій використовують як конструкційний матеріал в ядерних реакторах, оскільки він не захоплює теплові нейтрони та має високий опір корозійному руйнуванню. ZrO_2 – високовогнетривкий теплоізоляційний матеріал, вироби з якого широко застосовують у багатьох галузях промисловості.

На відміну від Zr, **Гафній** легко поглинає теплові нейтрони, тому його використовують для виготовлення регулювальних стрижнів ядерних реакторів. Сплав карбідів (80 % TaC і 20 % HfC) найбільш тугоплавкий з твердих речовин (3990 °C), вироби з нього мають найвищу термостійкість.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази титану, цирконію та гафнію.
2. Які родовища d^2-елементів в Україні мають промислове значення?
3. Які фізичні властивості титану, цирконію та гафнію дозволяють розглядати їх як елементи однієї підмножини?
4. Наведіть типові реакції d^2-елементів з простими речовинами.
5. Наведіть типові реакції d^2-елементів з найважливішими реагентами.
6. Надайте характеристику бінарним сполукам d^2-елементів з гідрогеном.
7. Надайте характеристику бінарним сполукам d^2-елементів з оксигеном.
8. Охарактеризуйте галогеніди d^2-елементів: способи одержання та хімічні властивості.
9. Які властивості притаманні гідроксосполукам титану?
10. Надайте характеристику солям оксигенвмісних кислот d^2-елементів.
11. Які галузі застосування титану, цирконію та гафнію відомі?
12. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 6.1.
13. Надайте характеристику електрохімічній поведінці титану, цирконію та гафнію.
14. Проаналізуйте діаграму Пурбе для систем титан–вода та гафній–вода. Які висновки можна зробити на підставі аналізу?

Розділ 7. Хімія V, Nb, Ta

V, Nb, Ta – тугоплавкі метали, знаходять застосування у промисловості як конструкційні матеріали та легуючі домішки – у виробництві прецизійних сплавів, легованих сталей, машинобудуванні.

Перші відомості про ***ванадій*** було оприлюднено у 1802 р. Андерсом дель Ріо, мексиканським міінерологом, який назвав його еритронієм (від грецького «еритрос» – червоний). У 1831 р. скандинавський вчений Н. Г. Зефстрем знайшов новий елемент у норвезьких залізних рудах і назвав «ванадієм» на честь міфологічної скандинавської богині краси Ванадіс через розмаїття барв, притаманних сполукам цього елемента.

У 1801 р. англійський хімік Ч. Гатчетт винайшов елемент, названий ним колумбієм на честь Америки за походженням мінералу, в якому його було виявлено. Через рік шведський дослідник А. Екеберг відкрив у скандинавських і фінських мінералах нову речовину, названу ним ***танталом*** – за ім'ям міфологічного Тантала – сина Зевса – у зв'язу з надзвичайною стійкістю елемента до дії кислот. Фактично обоє вчених відкрили суміш танталу і колумбію. І тільки в 1844 р. німецьким хіміком Р. Розе в баварському колумбіті було ідентифіковано обидва елементи – і тантал і колумбій, якому надали ім'я «***ніобій***» (Ніобея – дочка Тантала).

7.1. Розповсюдження, назви мінералів

Масовий вміст ванадію в земній корі (0,02 %) перевищує вміст купруму, цинку, плюмбуму і стануму, але він рідко зустрічається у вигляді великих власних родовищ. Із саме ванадієвих мінералів найбільше значення мають наступні.

Патронiт $V_2S_5 \cdot xS$ – дуже рідкісний мінерал, що містить 19–25 % V_2O_5, відомо лише одне значне родовище в Перуанських Андах.

Роскоелiт або ***ванадієва слюда*** $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (вміст V_2O_5 – 32,4 %). Руда має колір від сіро-зеленого до чорного, значні її родовища відомі у Колорадо та Південній Австралії.

Ванадиніт $Pb_5[VO_4]_3Cl$, містить 19,4 % V_2O_5 і незначну кількість домішок P_2O_5 та As_2O_5. Колір мінералу – від жовтого до червоного, родовища відомі в Мозамбіку, Австралії і Мексиці.

Однак найважливішими джерелами ванадію є не стільки власні ванадієві руди, скільки різноманітні руди і мінерали, в яких ванадій присутній в ролі домішки.

Магнетити та ***титаномагнетитові руди*** і ***піски***. Ванадій в них ізоморфно заміщує ферум (внаслідок близьких значень іонних радіусів). Значні родовища титаномагнетитів знайдені в США, Фінляндії, КНР, Індії. Залізофосфористі руди багатьох копалин (Лотарингія, Скандинавія, керченські руди) містять до 0,1 % V_2O_5.

Ванадій концентрується в асфальтитах (до 1,17–11 % V_2O_5), бітумах нафти (0,1 % V_2O_5), горючих сланцях.

Спорідненість властивостей ніобію і танталу приводить до того, що в природних мінералах обидва елементи присутні майже завжди разом. Найбільш відомими і розповсюдженими мінералами є ***танталiт*** і ***колумбiт***: $(Fe, Mn)\cdot(Ta, Nb)_2O_6$ або $(Fe, Mn)O\cdot(Ta, Nb)_2O_5$. Вміст головних елементів знаходиться у межах, %: $Nb_2O_5 \approx 5{,}04–77{,}0$; $Ta_2O_5 \approx 2{,}0–84{,}0$. Як домішки в мінералах зустрічаються TiO_2, SnO_2, WO_3, ZrO_2 та ін. Танталіт і колумбіт являють собою важкі мінерали, що зустрічаються в багатьох країнах. Багаті родовища їх відомі в Австралії, Бразилії, США та Нігерії, вони мають практичне значення, оскільки переважну більшість Nb і Ta добувають саме з них.

Лопарит $(Ca, Ce, Na)\cdot(Ti, Nb)O_3$, містить до 11 % $(Nb, Ta)_2O_5$. Родовища лопариту знайдено на Кольскому півострові.

Пірохлор і ***мікроліт*** $(Na, Ca)_2 \cdot [(Nb, Ta, Ti)_2O_6] \cdot (OH, F, O)$. Пірохлор – один з найважливіших джерел ніобію. В Україні його знайдено поблизу м. Маріуполя, за кордоном – в Росії, Канаді, Бразилії.

Тантал і ніобий входять до складу багатьох інших мінералів, наприклад, титанових.

Склад ванадійових шлаків металургійних комбінатів залежить від характеру руди, з якої був виплавлений чавун. Розглянемо видобування ванадію з титано-магнієвих руд, які піддають електромагнітному збагаченню, а одержані ванадієві шлаки містять до 18 % V_2O_5.

Переробку ванадієвих шлаків найефективніше проводять наступними способами: окиснювальним випалом з хлоридом натрію або сильвінітом, окиснювальним випалом з содою, хлоруванням. Найбільш доцільним шляхом розкриття передільних шлаків вважається окиснювальний випал з хлоридом натрію, принципова технологічна схема якого наведена на рис. 7.1. Схема складається з наступних стадій: випал, вилуговування, осадження.

Випал проводять при температурі 800–850 °С в окиснювальній атмосфері

$$2NaCl + 1/2O_2 \rightarrow Na_2O + Cl_2$$

Утворений оксид реагує з V_2O_5:

$$Na_2O + V_2O_5 \rightarrow 2NaVO_3$$

Хлор, що виділяється при випалі, також бере участь у процесі розкриття шпінелі:

$$FeO + V_2O_3 + 9/2Cl_2 \rightarrow 2VOCl_3 + FeCl_3 + O_2$$

Оксихлориди ванадію, а також хлориди заліза нестійкі при температурі випалуу і переходять у присутності кисню в оксиди.

Випалений матеріал вилуговують водою або розчиняють послідовно водою і розведеною сульфатною кислотою (6–8 %). Кислотне розчинення дозволяє вилучити ванадій (IV), що не окиснився в процесі спікання з хлоридами, зі спеку. Водні розчини містять ванадій ($NaVO_3$) і домішки фосфору (Na_2HPO_4), силіцію (Na_2SiO_3) та хрому (Na_2CrO_4). При кислотному способі розкриття в розчині утворюється ванаділсульфат $VOSO_4$.

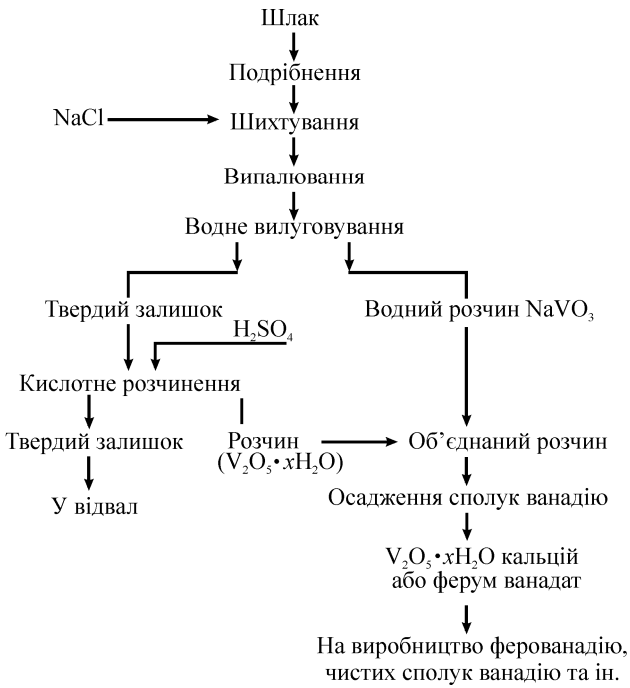


Рис. 7.1. Схема переробки ванадієвих шлаків

Розчини після вилуговування залежно від складу шлаків містять 5–35 г/л V_2O_5. Найбільшого поширення набуло осадження ванадію у вигляді гідратованого пентаоксиду ванадію $V_2O_5 \cdot nH_2O$ або ванадатів кальцію, заліза а також амонію. Гідроліз концентрованих розчинів можна умовно подати реакцією

$$V_2O_5 \cdot 2H_2SO_4 + nH_2O \leftrightarrows V_2O_5 \cdot nH_2O + 2H_2SO_4$$

У процесі гідролізу необхідно постійно регулювати pH розчину додаванням лугу.

Далі осад фільтрують, сушать при 450–500 °С і переплавляють у плавильній печі. Отриманий продукт містить приблизно 88,1 % V_2O_5.

Руди ніобію і танталу зазвичай бідні і містять 0,03– 0,2 % від суми $\mathbf{E}_2O_5$. Основний метод збагачення руд гравітаційний. Переробка концен-

тратів на сполуки ніобію і танталу складається зі стадій: розкладання рудних концентратів, розділення сполук і очищення їх від домішок. Вихідні матеріали для отримання металів: оксиди, комплексні фториди, хлориди.

Розкладання танталіто-колумбітових концентратів здійснюють наступними способами: сплавленням з NaOH, KOH і Na_2CO_3; сплавленням з кислими солями – $KHSO_4$, $NaHCO_3$; розкладанням фторидною кислотою. Спосіб сплавлення з гідроксидом натрію полягає в переведенні сполук ніобію і танталу в нерозчинні у воді ніобат натрію і танталат натрію.

$$(Fe, Mn)[(Nb, Ta)O_3]_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_5(Nb, Ta)O_5 + Fe(Mn)O + 5H_2O$$

При обробці водою сплаву солі гідролізують:

$$12Na_5NbO_5 + 55H_2O \rightarrow 7Na_2O{\cdot}6Nb_2O_5{\cdot}32H_2O + 46NaOH$$

$$6Na_5TaO_5 + 36H_2O \rightarrow 4Na_2O{\cdot}3Ta_2O_5{\cdot}25H_2O + 22NaOH$$

При вилуговуванні більша частина домішок переходить у розчин у формі Na_2WO_4, Na_2SnO_3, Na_2SiO_3, $NaAlO_2$. Далі проводять кислотне розкладання (HCl) ніобату і танталату натрію:

$$7Na_2O{\cdot}6Nb_2O_5 + 14HCl + (n - 7)\ H_2O \rightarrow 6Nb_2O_5{\cdot}nH_2O + 14NaCl$$

$$4Na_2O{\cdot}3Ta_2O_5 + 8HCl + (n - 4)\ H_2O \rightarrow 3Ta_2O_5{\cdot}nH_2O + 8NaCl$$

Осад багаторазово промивають і фільтрують. Вміст $\mathbf{E}_2O_5$ в одержаній суміші становить 96–99 %.

7.2. Будова атома. Фізичні властивості

Ванадій, ніобій і тантал – елементи VB підгрупи періодичної системи Д. І. Менделєєва. Вони належать до перехідних або *d*-елементів. Їхні електрони валентних підрівнів знаходяться на двох зовнішніх шарах, у периферійному шарі – два електрони (у ніобія – один). Внаслідок лантанідного стиснення атомні й іонні радіуси Nb і Ta практично однакові (табл. 7.1), тому ці метали за властивостями ближчі один до одного, ніж до ванадію. Ступінь окиснення елементів у сполуках буває II, III, IV і V, причому зміна ступеню

окиснення ванадію супроводжується збільшенням деформованості іонів і у зв'язку з цим, – різкою зміною забарвлення: слабо-жовте (V), синє (IV), зелене (III), фіолетове (II).

Ванадій, ніобій і тантал – тугоплавкі метали сірого кольору, тверді, але легко піддаються механічній обробці. Всі три метали утворюють кубічні об'ємноцентровані кристалічні гратки.

Таблиця 7.1 – Деякі властивості металів

Елемент	V	Nb	Ta
Будова зовнішнього електронного шару атома	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Відносна атомна маса	50,95	92,91	180,95
Радіус атома, нм	0,131	0,143	0,143
Радіус іона $\mathbf{E}^{5+}$, нм	0,04	0,069	0,068
Густина, г/см^3	6,11	8,57	16,6
Температура плавлення, °С	1900±25	2415	2996±50
Температура кипіння, °С	3000	3300	5300
Питомий електричний опір при 25 °С, мкОм·м	0,26	0,131	0,131
Стандартний електродний потенціал $\mathbf{E}^{3+} + 3e = \mathbf{E}$, В	–0,835	–1,100	–1,126

7.3. Хімічні властивості простих речовин

Металевий ванадій стійкий у повітрі, але при нагріванні є виключно реакційно здатним: він реагує не тільки з відновниками – вуглецем і воднем, але і з азотом; вступає у взаємодію з хлором, бромом і сульфуром, у кисні згоряє. Ванадій стійкий по відношенню до розведених кислот, на холоду ванадій розчиняється в нітратній кислоті та суміші нітратної і хлоридної кислот. Концентровані сульфатна і фторидна кислоти діють на нього лише при нагріванні. Ніобій і тантал не розчиняються в усіх кислотах,

окрім фторидної, але розчиняються в суміші фторидної і нітратної кислот з утворенням комплексів:

$$3Ta + 5HNO_3 + 21HF \rightarrow 3H_2[TaF_7] + 5NO + 10H_2O$$

Розчини лугів на них не діють, однак розтоплені луги поступово їх розчиняють.

$$4\mathbf{E} + 5O_2 + 12KOH \rightarrow 4K_3[\mathbf{E}O_4] + 6H_2O$$

Усі три метали здатні поглинати значну кількість водню.

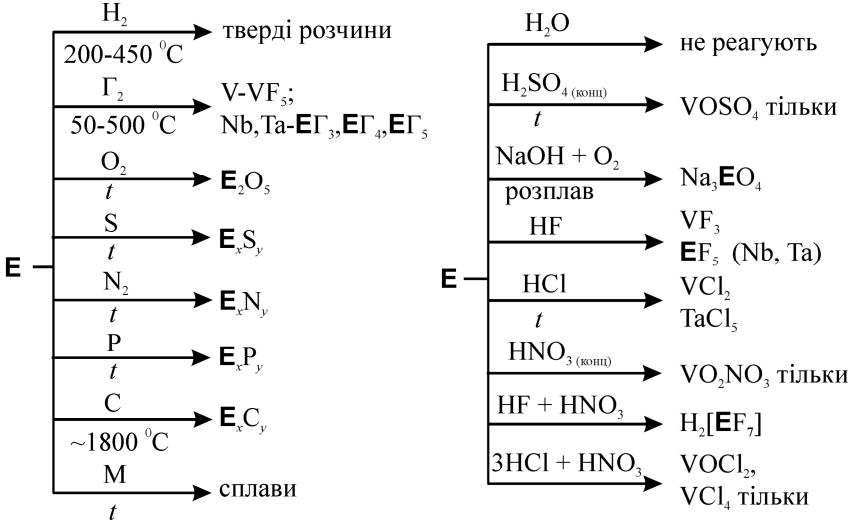


Рис. 7.2. Схеми реакцій з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

7.4. Бінарні сполуки

7.4.1. Сполуки з гідрогеном

Утворення певних хімічних сполук у системі ванадій-гідроген з достовірністю не встановлено. Проте ванадій здатний розчиняти і утримувати водень, наприклад, при кімнатній температурі до 42 ат. %.

Крім поглинання водню, ніобій утворює гідрид NbH, який при нагріванні на повітрі розкладається до Nb_2O_5 і H_2O.

Тантал при звичайній температурі поглинає значну кількість водню. Гідриди Ta_2H, TaH – крихкі речовини, при нагріванні окиснюються до пентаоксиду. По відношенню до хімічних реагентів поводяться подібно до чистих металів.

7.4.2. Сполуки з оксигеном

Відомо чотири типи сполук ванадію з оксигеном: VO (або V_2O_2), V_2O_3, VO_2 і V_2O_5.

Оксид ванадію (II) VO – чорний аморфний порошок. Його одержують нагріванням оксихлориду ванадію (III) VOCl в струмені водню або нагріванням стехіометричних кількостей V_2O_5 і порошку V:

$$V_2O_3 + V \rightarrow 3VO$$

Оксид проводить електричний струм, не розчиняється у воді, в атмосфері хлору горить з утворенням $VOCl_3$. Має основний характер: у розведених кислотах розчиняється з утворенням солей ванадію (II). При дії лугів на розчини солей ванадію (II) випадає буро-коричневий дигідроксид $V(OH)_2$, що швидко окиснюється до $V(OH)_3$.

Оксид ванадію (III) V_2O_3 – чорний порошок. Синтезують нагріванням V_2O_5 або метаванадату амонію в атмосфері H_2 при 900 °C.

$$V_2O_5 + 2H_2 \rightarrow V_2O_3 + 2H_2O$$

На повітрі окиснюється з утворенням індиго-синіх кристалів:

$$2V_2O_3 + O_2 \rightarrow 4VO_2$$

V_2O_3 утворює подвійні сполуки з FeO, MgO, MnO, CaO. При нагріванні на повітрі, як і всі нижчі оксиди ванадію, окиснюється до V_2O_5. Оксид основного характеру, у воді, розчинах лугів, кислотах (крім HNO_3, HF) не розчиняється. Кислі розчини сполук ванадію мають зелений колір. Розчин амоніаку, доданий до кислих водних розчинів оксиду ванадію, виділяє зелений осад $V(OH)_3$, який у міру окиснення змінює колір до коричневого. Гідроксиду $V(OH)_3$ притаманний основний характер – в надлишку лугів він не розчиняється. Кисневмісні солі, як і інші сполуки V (III), дещо стійкіші за сполуки ванадію (II).

Діоксид ванадію (IV) VO_2 (або V_2O_4) утворюється при слабкому нагріванні V_2O_5 з вугіллям, сплавленні V_2O_5 з щавлевою кислотою, повільному окисненні на повітрі V_2O_3. Колір оксиду залежить від способу одержання і змінюється від блакитного до майже чорного. V_2O_4 – амфотерний оксид. При розчиненні цього оксиду або його гідратів в кислотах-неокисниках можна одержати сині розчини солей ванадію (IV) або диванаділу, наприклад:

$$V_2O_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2VOSO_4 + 2H_2O$$

Радикал VO^{2+} носить назву ***ванаділ***, а $V_2O_2^{4+}$ називають ***диванаділом***. При розчиненні V_2O_4 в лугах утворюються розчинні солі тетраванадатної кислоти $H_2V_4O_9$.

Оксид ванадію (V), або ванадієвий ангідрид – найважливіша із всіх сполук ванадію. V_2O_5 одержують нагріванням метаванадату амонію на повітрі:

$$2NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

або гідролізом $VOCl_3$ і інших сполук V (V) з подальшим зневодненням гідрату $V_2O_5 \cdot H_2O$. Нагрівання на повітрі порошкоподібного ванадію, нижчих його оксидів і карбіду також веде до отримання V_2O_5.

V_2O_5 існує у двох модифікаціях – аморфній і кристалічній. Аморфна – червоний, помаранчевий або жовтий порошок, кристалічна – червоного кольору. Одержана в лабораторії розкладанням NH_4VO_3 сполука є аморфною, вона не гігроскопічна. Водні розчини оксиду мають кислу реакцію.

$$5V_2O_5 + 7H_2O \leftrightarrows H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H_3O^+$$

Реагують з лугами з утворенням солей

$$V_2O_5 + 6MOH_{(10\,\%)} \rightarrow 2M_3VO_4 + 3H_2O, \text{ де M = Na, K}$$

$$V_2O_5 + 2(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow 2NH_4VO_3 + H_2O$$

Оксид і його розчини в ряді випадків є окиснювальними реагентами:

$$V_2O_5 + 6HCl_{(конц)} \rightarrow 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

$$2V_2O_5 + 4H_2SO_{4(конц)} \xrightarrow{t} 4(VO)SO_4 + 4H_2O + O_2\uparrow$$

$$V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 2V + 5CaO$$

$$V_2O_5 + Fe_2O_3 + 8C_{(кокс)} \rightarrow 2(V, Fe) + 8CO$$

$$V_2O_5 + 3C_{(кокс)} + 6Cl_2 \rightarrow 2VOCl_3 + 3CCl_2O$$

$$V_2O_5 + 3H_2SO_{4(розв)} + S \rightarrow V_2(SO_4)_3\downarrow + SO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$V_2O_5 + SO_2 \rightarrow 2VO_2 + SO_3\uparrow$$

У водних розчинах солей, підкислених сульфатною кислотою, ванадій легко відновлюється амальгамою вісмуту до (IV), магнієм – до V (III) і цинковою амальгамою – до V (II).

Реакції кисню з ніобієм ділять на дві групи: а) розчинення O_2 в гратках металу і утворення субоксидних фаз при витримці металу в атмосфері кисню за різних температур і тиску; б) утворення декількох оксидів зі ступенем окиснення металу II – V.

Оксид ніобію (II) NbO отримують спіканням сумішей NbO_2 і Nb, а також за реакцією

$$2K_2NbOF_5 + 6Na \rightarrow 2NbO + 4KF + 6NaF$$

NbO легко приєднує хлор з утворенням окситрихлориду $NbOCl_3$.

Оксид ніобію (III), одержаний за рахунок відновлення Nb_2O_5 магнієм, – синьовато-чорний порошок, а одержаний відновленням воднем – сірий порошок.

Оксид ніобію (IV), стійкий на повітрі порошок чорного кольору, можна одержати відновленням Nb_2O_5 воднем при 800–1000 °С.

$$Nb_2O_5 + H_2 \rightarrow 2NbO_{2\,(син)} + H_2O$$

На NbO_2 не діють навіть при нагріванні сильні кислоти, не виключаючи HF і суміш хлоридної і нітратної кислот.

Всі нижчі оксиди ніобію при нагріванні на повітрі утворюють Nb_2O_5 – білу речовину, яка оборотно взаємодіє з хлорводнем і хлором з утворенням $NbOCl_3$. В присутності карбонвмісного відновника оксид легше вступає у реакцію.

$$2Nb_2O_5 + 5C_{(кокс)} + 10Cl_2 \rightarrow 4NbCl_5 + 5CO_2$$

Окрім елементарного хлору, активними хлорувальними агентами є S_2Cl_2, PCl_5, фосген, CCl_4, $AlCl_3$ та ін.:

$$Nb_2O_5 + 3AlCl_3 \rightarrow 2NbOCl_3 + 3AlOCl$$

У кислотах, за винятком HF, оксид малорозчинний, а в гідроксидах лужних металів – розчиняється доволі легко.

Тантал, як і ніобій, утворює субокисні сполуки Ta_6O, Ta_4O, Ta_2O.

Тантал утворює оксиди валентності II–V, нижчі оксиди нехарактерні. Оксид танталу Ta_2O_2 – чорний порошок, який отримують відновленням $K_4Ta_4O_5F_{14}$ металевим калієм. Окиснюється на повітрі до Ta_2O_5. Оксид Ta_2O_3 отримують відновленням Ta_2O_5 вуглецем при 1250 °C. TaO_2 (або Ta_2O_4) утворюється на танталовому аноді у водних розчинах, його також можна отримати відновленням Ta_2O_5 вуглецем при 1700 °C. Оксид не розчиняється в кислотах, навіть суміші хлоридної і нітратної кислот.

Оксид танталу (V) отримують нагріванням на повітрі танталу, його нижчих оксидів, карбіду або нітриду. У воді не розчиняється, а розчиняється в кислотах – HF, концентрованій H_2SO_4 (при нагріванні), в надлишку розплавлених $NaHSO_4$, суміші соди і бури. Для оксиду характерні кислотні властивості, з лугами і карбонатами при сплавленні утворює танталати.

$$2V_2O_5 \xrightarrow{t=700-1250\,^\circ C} 4V_2O_2 + O_2$$

$$V_2O_5 + 2H_2O_{(пара)} \xrightarrow{t=100\,^\circ C} H_4V_2O_{7\,(г)}$$

$$V_2O_5 + 2HNO_{3\,(конц)} \rightarrow 2(VO_2)NO_3 + H_2O$$

$$V_2O_5 + Na_2CO_{3(конц)} \rightarrow 2NaVO_3 + CO_2\uparrow$$

$$V_2O_5 + 10HCl_{(розв)} \xrightarrow{електроліз} 2VCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$$

$$Nb_2O_5 + 3H_2O \leftrightarrows 2NbO_3^- + 2H_3O^+$$

$$Nb_2O_5 + 12HF_{(конц)} \rightarrow H_2[NbF_7] + H_2[NbOF_5] + 4H_2O$$

$$Nb_2O_5 + M_2CO_3 \rightarrow 2(MNb)O_3 + CO_2,\ M = Li,\ Na$$

$$2Nb_2O_5 \xrightarrow{\text{електроліз}} 4Nb\downarrow + 5O_2$$

$$Ta_2O_5 + 5C_{(кокс)} + 10Cl_2 \rightarrow 2TaCl_5 + 5CCl_2O$$

$$2Ta_2O_5 + 10Cl_2 \rightarrow 4TaCl_5 + 5O_2$$

$$Ta_2O_5 + 10HCl \rightarrow 2TaCl_5 + 5H_2O$$

$$Ta_2O_5 + 14HF_{(конц)} \rightarrow 2H_2[NbF_7] + 5H_2O$$

7.4.3. Сполуки з галогенами

Фториди. З фтором ванадій утворює наступні сполуки VF_3, VF_4 і VF_5, а також гідрат $VF_3 \cdot 3H_2O$.

Трифторид ванадію VF_3 утворюється при взаємодії гідроген фториду з VCl_3 при температурі темно-червоного накалювання. Якщо випарювати розчин V_2O_3 у фторидній кислоті, то виділяється $VF_3 \cdot 3H_2O$.

Тетрафторид ванадію VF_4 одержують взаємодією сухого гідроген фториду з VCl_4 при охолодженні до температур –28 –0 °С. Сіль легко розкладається водою, а вище за 325 °С диспропорціонує:

$$2VF_4 \rightarrow VF_3 + VF_5$$

Оксидифторид ванадію VOF_2 одержують як продукт гідролізу VF_4:

$$VF_4 + H_2O \rightarrow VOF_2 + 2HF$$

Пентафторид ванадію VF_5 дуже схильний до гідролізу, продуктом якого є оксид V_2O_5.

Окситрифторид ванадію VOF_3, що одержують за реакцією

$$VOCl_3 + 3HF \rightarrow VOF_3 + 3HCl,$$

є дуже гігроскопічною речовиною, що утворює ряд подвійних солей, наприклад $3KF \cdot 2VOF_3$, $2KF \cdot VOF_3$.

Пентафторид ніобію NbF_5 одержують дією сухого фтору на нагрітий до 300 °С ніобій або взаємодією між $NbCl_5$ і безводним HF. Сполука дуже гігроскопічна, гідролізує з утворенням кислот – фторидної і оксипентафторніобієвої H_2NbOF_5. Якщо внести NbF_5 в розчин HF, то можна одержати кислоту H_2NbF_7, але є й інший шлях синтезу:

$$NbF_5 + 2HF \rightarrow H_2NbF_7$$

$$NbOF_3 + 2HF \rightarrow H_2NbOF_5$$

Такі ж сполуки одержують при розчиненні Nb_2O_5 у HF.

Оксифторніобат амонію $(NH_4)_2NbOF_5$ утворюється в розчині, що містить NH_4F і розчинену в HF ніобієву кислоту.

Оксипентафторніобат калію $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ – це сполука, утворення якої використовують для відокремлення ніобію і танталу. Сіль одержують при внесенні KF до розчиненого у розведеній фтористій кислоті Nb_2O_5:

$$Nb_2O_5 + 6HF + 4KF \rightarrow 2(K_2NbOF_5 \cdot H_2O) + H_2O$$

Оксипентафторніобат калію одержують дією води на K_2NbF_7.

Гептафторніобат калію K_2NbF_7, який використовують при виробництві ніобію, одержують перекристалізацією $K_2NbF_7 \cdot H_2O$ з концентрованих розчинів HF:

$$K_2NbOF_5 + 2HF \rightarrow K_2NbF_7 + H_2O$$

Пентафторид танталу (TaF_5 – безбарвна кристалічна сполука) одержують з простих речовин або обробкою $TaCl_5$ гідроген фторидом:

$$TaCl_5 + 5HF \rightarrow TaF_5 + 5HCl$$

TaF_5 – сполука гігроскопічна, розчиняється в HF з утворенням фортанталатових кислот:

$$TaF_5 + 2HF \rightarrow H_2TaF_7$$

При внесенні до розчинів H_2TaF_7 деяких фторидів утворюються комплексні солі складу: K_2TaF_7, $(NH_4)_2TaF_7$ і т.ін.

Хлориди. Відомі хлориди VCl_2, VCl_3, VCl_4, а також оксихлориди VOCl, $VOCl_3$.

Дихлорид легко окиснюється, тому його одержують лише сухим шляхом: пропускають суміш пари VCl_4 та H_2 через скляну трубку

$$VCl_4 + H_2 \rightarrow VCl_2 + 2HCl,$$

або діють на феровanадій газоподібним HCl. Дихлорид – сильний відновник.

Трихлорид легко одержати при незначному нагріванні VCl_4:

$$2VCl_4 \rightarrow 2VCl_3 + Cl_2$$

Фіолетово-червоні кристали VCl_3 добре розчиняються у воді. При нагріванні у вакуумі диспропорціонують:

$$2VCl_3 \rightarrow VCl_2 + VCl_4,$$

а при нагріванні у повітрі перебігає реакція

$$3VCl_3 + 3O_2 \rightarrow V_2O_5 + VOCl_3 + 3Cl_2$$

Тетрахлорид (бура в'язка рідина) легко одержати хлоруванням ферованадію хлором при 250 –300 °С:

$$2(Fe–V) + 7Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + 2VCl_4$$

Феровanадій можна замінити карбідом або нітридом, а хлор – S_2Cl_2, $COCl_2$ та ін. Тетрахлорид у воді гідролізує з утворенням оксидихлориду $VOCl_2$, який забарвлює розчин у синій колір.

Пентахлорид ніобію $NbCl_5$ (кристалічна жовта сіль) можна отримати дією хлору на нагрітий ніобій або його карбід. Сіль легко гідролізується:

$$NbCl_5 + H_2O \rightarrow NbOCl_3 + 2HCl$$

Тетрахлорид ніобію $NbCl_4$ (чорний кристалічний порошок) одержують відновленням $NbCl_5$ ніобієм, Al, Fe та ін. при 200 – 400 °С, а також з оксиду:

$$NbO_2 + 2AlCl_3 \rightarrow NbCl_4 + 2AlOCl$$

$$NbO_2 + 2NbCl_5 \rightarrow NbCl_4 + 2NbOCl_3$$

Оксидихлорид ніобію $NbOCl_2$ синтезують за реакцією:

$$2NbOCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2NbOCl_2 + SnCl_4$$

При температурах, вищих за 550 °С, оксидихлорид диспропорціонує:

$$2NbOCl_2 \rightarrow NbOCl_3 + NbOCl$$

Трихлорид ніобію $NbCl_3$ отримують відновленням $NbCl_5$ за допомогою H_2, Al, Mg та ін., а також диспропорціонуванням $NbCl_4$:

$$2NbCl_4 \rightarrow NbCl_3 + NbCl_5$$

Дихлорид ніобію ($NbCl_2$ – чорна кристалічна сполука) одержують відновленням трихлориду $NbCl_3$ ніобієм при 800 °С або $NbCl_5$ воднем при 650 °С. Дихлорид хімічно більш стійкий, ніж інші хлорпохідні ніобію, на повітрі не окиснюється і не розкладається.

Тантал утворює хлориди $TaCl_3$, $TaCl_4$, $TaCl_5$, оксихлориди $TaOCl_3$, $TaOCl_2$ і т.ін. Пентахлорид танталу (білий порошок) одержують так, як і пентахлорид ніобію, крім того і перепусканням Cl_2 над сумішшю Ta_2O_5 з вуглем або перепусканням пари CCl_4 чи фосгену над Ta_2O_5 і т.ін. При розчиненні в концентрованій HCl утворюється кислота $HTaCl_6$, а при сплавленні з хлоридами лужних металів і амонію – комплексна сіль $MTaCl_6$.

Тетрахлорид танталу – чорна кристалічна сполука, її одержують відновленням $TaCl_5$ алюмінієм або танталом. $TaCl_4$ – більш активний відновник, ніж $NbCl_4$, при нагріванні диспропорціонує:

$$2TaCl_4 \rightarrow TaCl_3 + TaCl_5$$

З хлоридами лужних металів утворює солі $M_2[TaCl_6]$ (M = K, Rb, Cs).

Трихлорид танталу (темно-зелені кристали) одержують відновленням $TaCl_5$ порошкоподібним алюмінієм.

Оксихлориди. VOCl – коричнева кристалічна сполука, розчиняється у воді, одержують її нагріванням VCl_3 в атмосфері CO_2 при t = 700 °С:

$$3VCl_3 + CO_2 \rightarrow 2VCl_4 + VOCl + CO,$$

а також відновленням $VOCl_3$ воднем.

$VOCl_2$ – зелена кристалічна сполука, розкладається при t = 300 °С. Одержують нагріванням V_2O_5 з VCl_3 в запаяній ампулі при t = 600 °С.

$VOCl_3$ – жовта рухлива прозора рідина, одержують нагріванням V_2O_5 у струмені Cl_2 при t = 600 °С або в присутності вугілля при t = 200–400 °С:

$$2V_2O_5 + 6Cl_2 \rightarrow 4VOCl_3 + 3O_2$$

$$V_2O_5 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2VOCl_3 + 3CO$$

У вологому повітрі гідролізується:

$$2VOCl_3 + 3H_2O \rightarrow V_2O_5 + 6HCl$$

З хлоридами лужних металів і амонію оксихлорид утворює тетрахлороксованадати:

$$4MCl + 2VOCl_3 \rightarrow 2M_2VOCl_4 + Cl_2$$

Окситрихлорид ніобію $NbOCl_3$ (білі шовковисті голки або ватоподібна маса) одержують взаємодією газоподібного $NbCl_5$ і суміші Nb_2O_5 з вугіллям при 400 °С. Оксосіль легко гідролізується з утворенням ніобієвої і хлоридної кислот.

Окситрихлорид танталу $TaOCl_3$ одержують за реакцією:

$$3TaCl_5 + Sb_2O_3 \rightarrow 3TaOCl_3 + 2SbCl_3$$

При нагріванні розкладається на TaO_2Cl, $TaCl_5$ та Ta_2O_5.

Броміди. Пентабромід ніобію (червоний порошок) одержують дією пари брому на метал або брому на суміш Nb_2O_5 з вугіллям при 700 – 800 °С. Легко гідролізується. Нижчі броміди $NbBr_4$ і $NbBr_3$ одержують відновленням $NbBr_5$ ніобієм.

Пентабромід танталу (жовто-помаранчові кристали) одержують з простих речовин або дією брому на суміш Ta_2O_5 з сажею.

Йодиди. Дийодид ванадію (II) VI_2 являє собою темно-фіолетові кристали, які одержують синтезом з простих речовин.

VI_3 – коричнево-чорний кристалічний надзвичайно гігроскопічний порошок, який одержують з простих речовин при t = 300 °С. У вакуумі при нагріванні розкладається на VI_2 і I_2.

NbI_5 – нестійка легко гідролізовна сполука, тетрайодид ніобію NbI_4 – продукт термічного розкладання NbI_5, трийодид ніобію одержують дією розплавленого AlI_3 на Nb_2O_5, а дійодид ніобію – відновленням NbI_3 воднем при 300 – 400 °С.

Пентайодид танталу TaI_5 (чорні кристали) одержують з простих речовин, сіль легко гідролізується.

7.4.4. Інші сполуки (нітриди, карбіди, сульфіди, силіциди)

Нітриди. Ванадій утворює декілька сполук з нітрогеном. Найбільш досліджені VN_2 і VN.

VN_2 – чорний порошок, отримують взаємодією азоту з порошком ванадію при 750–850 °С. Окиснюється у вологому повітрі, виділяючи амоніак, реагує з гарячою нітратною кислотою. При нагріванні переходить у VN.

VN – сіро-коричневий порошок. Хімічно дуже стійкий, окиснюється тільки при сильному нагріванні і дією HNO_3. Кислоти HCl і H_2SO_4 на нього не діють. При нагріванні з водяною парою утворює амоніак.

Нітріди NbN і Nb_2N утворюються прямим синтезом з Nb_2O_5 і $NbГ_5$ з N_2 у присутності відновника. На повітрі легко окиснюються з виділенням азоту.

Нітріди танталу (TaN та ін.) отримують нагріванням танталу в струмені азоту або амоніаку. У хімічному відношенні схожі з металевим танталом.

Карбіди. Карбід ванадію VC отримують наступними методами: а) нагріванням сумішей V_2O_5 і С (сажа); б) нагріванням V_2O_5, гідриду ванадію і сажі; в) карбідізацією V_2O_5 в атмосфері H_2; г) дією CO на V. Вода і HCl на карбід не діють. Згоряє при нагріванні до V_2O_5.

Карбід NbC (сіро-коричневий порошок) отримують нагріванням сумішей Nb_2O_5 з вугіллям при 1200–2300 °С. В кислотах, окрім фторидної і нітратної, не розчиняються.

Ta_2C утворюється при 3400 °С в результаті реакції між TaC і розплавом, що містить вугілля. Карбіди не розчиняються в кислотах, окрім суміші HF і HNO_3.

Сульфіди. Ванадій і сульфур утворюють сполуки V_2S_2 (VS), V_2S_3 і V_2S_5.

V_2S_2 – темно-синя або темно-коричнева речовина, яку отримують нагріванням V_2S_3 в середовищі H_2 при 850–1100 °С або сплавленням V_2O_5 з сульфуром при 400 °С в атмосфері CO_2. Легко окиснюється на повітрі до V_2O_5 і SO_2. Неокиснювальні кислоти на холоді не діють на V_2S_2, а нітратна кислота з ним взаємодіє.

V_2S_3 – чорний порошок. Отримують дією CS_2 на V_2O_5 при 700 °С. Окиснюється на повітрі при нагріванні до V_2O_5 і SO_2. При 400 °С з надлишком сірки йде реакція

$$V_2S_3 + 2S \rightarrow V_2S_5$$

V_2S_5 – речовина чорного кольору, яка також може бути одержана з тіаванадієвих кислот:

$$2(NH_4)_3VS_4 + 6HCl \rightarrow V_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$

По відношенню до дії кислот і повітря V_2S_5 поводить себе подібно до нижчих сульфідів ванадію. Термічною дисоціацією V_2S_5 при температурі вище за 500 °С одержують V_2S_3, а понад 950 °С – V_2S_2.

Водні розчини тіаванадатів і окситіованадатів зазвичай мають червоне забарвлення.

Дисульфід ніобію NbS_2 – продукт взаємодії Nb_2O_5 з H_2S при високій температурі.

Дисульфід танталу TaS_2 одержують з простих речовин. Вода і мінеральні кислоти на нього не діють, при нагріванні на повітрі окиснюється до оксидів.

7.5. Оксигенвмісні кислоти та їх солі

Ванадати. Ніобати. Танталати. Солі, до складу яких входить хімічно зв'заний V_2O_5, мають назву ванадатів і поділяються на три типи: орто- M_3VO_4, піро- $M_4V_2O_7$ і мета- MVO_3 сполуки (де М –однозарядний іон металу). Крім того, існує значний клас поліванадатів, склад яких змінюється залежно від pH розчину:

$$2VO_4^{3-} + 2H^+ \rightarrow V_2O_7^{4-} + H_2O \text{ (pH = 12–10,6)}$$

$$3V_2O_7^{4-} + 6H^+ \rightarrow 2V_3O_9^{3-} + 3H_2O \text{ (pH = 9–8,9)}$$

$$2V_3O_9^{3-} + 3H^+ \rightarrow HV_6O_{17}^{3-} + H_2O \text{ (pH = 7–6,8)}$$

На рис. 7.3 показано можливі форми існування оксигенвмісних сполук в залежності від концентрації ванадію та pH розчину.

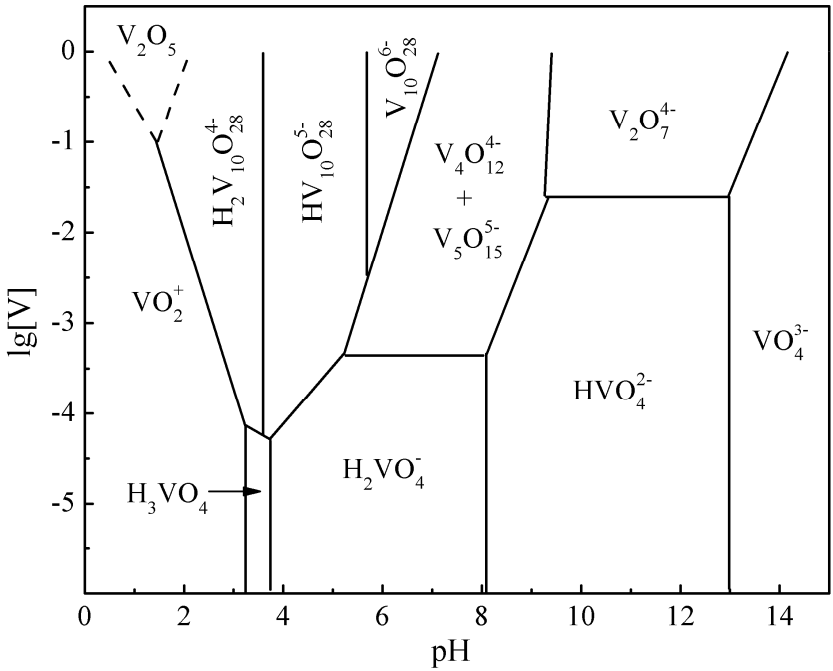


Рис. 7.3. Вплив pH розчину на форми існування оксигенвмісних сполук ванадію

Найбільш стійкі в розчинах метаванадати, найменш – ортованадати:

$$2Na_3VO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{на холоду}} Na_4V_2O_7 + 2NaOH$$

$$Na_4V_2O_7 + H_2O \xrightarrow{\text{при кип'ятінні}} 2NaVO_3 + 2NaOH$$

Ніобати – це солі загальної формули xMO·yNb$_2$O$_5$·zH$_2$O, їх одержують сплавленням або розчиненням оксиду ніобію в лугах.

Танталати загальної формули xMO·yTa$_2$O$_5$·zH$_2$O утворюються при сплавленні Ta$_2$O$_3$ з оксидами різних металів.

Метаванадати. Метаванадати лужних металів і магнію розчиняються у воді.

Метаванадат амонію NH_4VO_3 отримують додаванням надлишку NH_4Cl до концентрованого розчину $NaVO_3$ або розчиненням V_2O_5 в надлишку розчину амоніаку з подальшим додаванням спирту.

Метаванадат натрію $NaVO_3$ отримують розчиненням V_2O_5 у водному розчині Na_2CO_3 або NaOH. Сіль містить дві молекули води.

Метаванадат кальцію $Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ отримують кип'ятінням розчину NH_4VO_3, що містить і $CaCl_2$.

Метаванадат заліза (II) $Fe(VO_3)_2$ отримують дією солі Fe(II) на розчин KVO_3.

Перванадати. Перніобати. При дії H_2O_2 на розчини метаванадатів лужних металів утворюються солі типу $M_4V_2O_x$ ($x > 7$) – похідні надванадієвої кислоти. Розчини солей забарвлені в жовтий колір (у сильнокислих розчинах – червоний), що використовується в аналітичній хімії. При дії на них розчинів H_2SO_4 руйнуються з виділенням кисню.

Перніобати K_3NbO_8 отримують дією гідроген пероксиду на водний розчин продукту взаємодії Nb_2O_5 з KOH.

Пероксосолі $M_3^I[Nb(OO)_4]$ отримують дією H_2O_2 на холоду на сильнолужні розчини ніобатів. Пероксогруппа може виявляти як окиснювальні, так і відновновнювальні властивості.

Ортованадати. Na_3VO_4, K_3VO_4 (добре розчинні у воді) і інші солі можна отримати, сплавляючи V_2O_5 з карбонатом або гідроксидом металу. При змішуванні розчинів солей Fe (III) і солей з ванадат-іоном утворюється жовтий осад ортованадату заліза (III) $FeVO_4$, який завжди містить воду. Безводну сіль можна отримати обробкою розчину сульфату ванадилу $V_2O_2(SO_4)_2$ розчином залізо-амонійних галунів.

7.6. Гетерополісполуки

Ванадій утворює ряд складних солей – так званих гетерополісолей: ванадомолібдатів $mM_2O \cdot nV_2O_5 \cdot pMoO_3 \cdot qH_2O$ (де M – NH_4, Na, K, Ba та ін.; $m = 2,\ 3$; $n = 1,\ 2$; $p = 4,\ 5$; $q = 4 – 48$), ванадовольфраматів $mM_2O \cdot nV_2O_5 \cdot pWO_3 \cdot qH_2O$ (де M – NH_4, Na, Ag, K, Ba, Cu, Sr і т.ін.; $m = 2,\ 3$; $n = 1,\ 3$; $p = 4,\ 6,\ 14$; $q = 6 – 24$), ванадофосфатів, уранілванадатів та ін-

ших. Гетерополісполуки ванадію утворюються тільки в кислих розчинах. Відповідні їм кислоти доволі міцні, добре розчиняються у воді, але легко руйнуються надлишком лугу.

7.7. Органічні комплекси

Галогенпохідні ванадію різного ступеня окиснення утворюють численні комплексні сполуки з різноманітними лігандами: ацетонітрилом, піридином, хіноліном, ізохіноліном. Одним з найважливіших реагентів при визначенні сполук ванадію є 8-оксихінолін, який з тетраванадатами лужних метлів утворює жовтий осад оксихінолята тетраванадієвої кислоти $C_9H_6N(OH)\cdot H_2V_4O_{11}$. При екстракції численими органічними розчинниками, зокрема ізоаміловим спиртом, розчини забарвлюються в інтенсивний темно-червоний колір, тому цю реакцію зостосовують для аналітичного виявлення ванадію.

Важливу органічну комплексну сполуку ніобію одержують при взаємодії з таніном – речовиною помаранчового кольору. Ніобій утворює також комплекси з пірогаловою, винною, оксалатною, феніларсоновою кислотами, амінами та багатьма іншими лігіндами.

7.8. Способи одержання

Металевий ванадій отримують декількома способами: відновленням пентаоксиду ванадію кальцієм в герметичній сталевій бомбі; відновленням хлориду ванадію магнієм (процес «Кроля») або воднем; вакуумним вуглетермічним; термічною дисоціацією йодидів; дуговим вакуумним плавленням.

Процес Кроля вважається вигіднішим для отримання промислових кількостей металевого ванадію – він простіше і безпечніше в апаратурному оформленні і дає чистіший метал $\omega(V) = 99{,}5$ %. Як вихідний матеріал використовують феровanідій, який хлорують газоподібним хлором. Одержаний рідкий VCl_4 кип'ятять при продуванні інертного газу. При цьому VCl_4 частково диспропорціонує за реакцією

$$2VCl_4 \rightarrow 2VCl_3 + Cl_2$$

Газоподібний хлор відганяють струменем інертного газу, що сприяє перебігу реакції зліва направо; метал виділяється у вигляді твердого продукту. Трихлорид відновлюють у сталевому роторі, причому його вводять у заздалегідь розплавлений магній в атмосфері аргону. Металевий ванадій отримують у вигляді губки.

Для отримання металевого ніобію (танталу) користуються металевим натрієм, відновлюючи ним елемент з подвійного оксифториду при 900 °С. Такий метод дозволяє отримувати порошок металу чистотою 98,0 – 99,2 %, придатний для переробки в ковкий метал. Також відомий простий і легко здійснюваний метод отримання танталового порошку з $TaCl_5$ відновленням його магнієвою стружкою (або натрієм), змішаною з хлоридом калію.

Для отримання особливо чистого металу застосовують метод термічної дисоціації хлоридів або йодидів. Рекомендовані методи відновлення сполук ніобія і танталу – алюмінотермія або силікатотермія (тільки для ніобія). Карбідний метод полягає у нагріванні у вакуумі при 1700 °С суміші пентаоксиду і карбіду елемента з подальшим спіканням і витримкою у вакуумі.

Для отримання металевого ніобія і танталу може бути застосований електроліз розплавлених солей.

7.9. Електрохімічні властивості

Наявність різних ступенів окиснення V, Nb і Ta обумовлює існування декількох окисно-відновних систем у водному розчині, потенціали яких наведено в табл. 7.2.

Таблиця 7.2 –Потенціали окисно-відновних систем

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Ванадій Іонні рівноваги	
$V^{3+} + H_2O = VOH^{2+} + H^+$ V^{3+} / VOH^{2+}	$\lg[VOH^{2+}]/[V^{3+}] = -2{,}92 + pH$ $pH = 2{,}92$
$VOH^{2+} = VO^+ + H^+$ VOH^{2+} / VO^+	$\lg[VO^+]/[VOH^{2+}] = -3{,}52 + pH$ $pH = 3{,}52$

Продовження табл. 7.2

$VO^{2+} + H_2O = HVO_2^+ + H^+$ VO^{2+}/ HVO_2^+	$\lg[HVO_2^+]/[VO^{2+}] = -5{,}36 + pH$ $pH = 5{,}36$
$2\,HVO_2^+ + H_2O = HV_2O_5^- + 3H^+$	$\lg[HV_2O_5^-]/[HVO_2^+]^2 = -9{,}39 + 3pH$
$2VO^{2+} + 3H_2O = HV_2O_5^- + 5H^+$	$\lg[HV_2O_5^-]/[VO^{2+}]^2 = -20{,}12 + 5pH$
$2\,VO_2^+ + 3H_2O = H_3V_2O_7^- + 3H^+$	$\lg[H_3V_2O_7^-]/[VO_2^+]^2 = -3{,}10 + 3pH$
$VO_2^+ + 2H_2O = H_2VO_4^- + 2H^+$ $VO_2^+ / H_2VO_4^-$	$\lg[H_2VO_4^-]/[VO_2^+] = -5{,}24 + 2pH$ $pH = 2{,}62$
$H_3V_2O_7^- + H_2O = 2\,H_2VO_4^- + H^+$	$\lg[H_2VO_4^-]^2/[H_3V_2O_7^-]= -7{,}38 + pH$
$H_2VO_4^- = HVO_4^{2-} + H^+$ $H_2VO_4^- / HVO_4^{2-}$	$\lg[HVO_4^{2-}]/[H_2VO_4^-]= -9{,}52 + pH$ $pH = 9{,}52$
$HVO_4^{2-} = VO_4^{3-} + H^+$ HVO_4^{2-} / VO_4^{3-}	$\lg[VO_4^{3-}]/[HVO_4^{2-}]= -11{,}50 + pH$ $pH = 11{,}50$

Електродні реакції у розчині	
$V^{2+} = V^{3+} + e$	$-0{,}255 + 0{,}0591 \lg([V^{3+}]/[V^{2+}])$
$V^{2+} + H_2O = VOH^{2+} + H^+ + e$	$-0{,}082 - 0{,}0591\ pH +$ $+ 0{,}0591 \cdot \lg([VOH^{2+}]/[V^{2+}])$
$V^{2+} + H_2O = VO^+ + 2H^+ + e$	$0{,}126 - 0{,}1182\ pH + 0{,}059 \lg([VO^+]/[V^{2+}])$
$2V^{2+} + 5H_2O = HV_2O_5^- + 9H^+ + 4e$	$0{,}338 - 0{,}1329\ pH +$ $+ 0{,}0148 \cdot \lg([HV_2O_5^-]/[V^{2+}]^2)$
$VO^+ = VO^{2+} + e$	$-0{,}044 + 0{,}0591 \lg([VO^{2+}]/[VO^+])$
$V^{3+} + H_2O = VO^{2+} + 2H^+ + e$	$0{,}337 - 0{,}1182\ pH +$ $+ 0{,}059 \cdot \lg([VO^{2+}]/[V^{3+}])$
$VOH^{2+} = VO^{2+} + 2H^+ + e$	$0{,}164 - 0{,}0591\ pH +$ $+ 0{,}059 \cdot \lg([VO^{2+}]/[VOH^{2+}])$
$2VO^+ + 3H_2O = HV_2O_5^- + 5H^+ + 2e$	$0{,}551 - 0{,}1477\ pH +$ $+ 0{,}0295 \cdot \lg([HV_2O_5^-]/[VO^+]^2)$
$VO^+ + 3H_2O = VO_4^{3-} + 6H^+ + 2e$	$1{,}256 - 0{,}1773\ pH +$ $+ 0{,}0295 \cdot \lg([VO_4^{3-}]/[VO^+])$

Продовження табл. 7.2

$VO^{2+} + H_2O = VO_2^+ + 2H^+ + e$	1,004 – 0,1182 pH + + 0,059·lg([VO_2^+]/[VO^{2+}])
$2VO^{2+} + 5H_2O = H_3V_2O_7^- + 7H^+ + 2e$	1,096 – 0,2068 pH + + 0,0295·lg([$H_3V_2O_7^-$]/[VO^{2+}]^2)
$VO^{2+} + 3H_2O = H_2VO_4^- + 4H^+ + e$	1,314 – 0,2364 pH + + 0,0591 lg([$H_2VO_4^-$]/[VO^{2+}])
$HV_2O_5^- + 2H_2O = H_3V_2O_7^- + 2H^+ + 2e$	0,501 – 0,0591 pH + + 0,0295·lg([$H_3V_2O_7^-$]/[$HV_2O_5^-$])
$HV_2O_5^- + 3H_2O = 2\,H_2VO_4^{2-} + 3H^+ + 2e$	0,719 – 0,0886 pH + + 0,0295·lg([HVO_4^{2-}]^2/[$HV_2O_5^-$])
$HV_2O_5^- + 3H_2O = 2\,HVO_4^- + 5H^+ + 2e$	1,281 – 0,1477 pH + + 0,0295·lg([$H_2VO_4^-$]^2/[$HV_2O_5^-$])
$HV_2O_5^- + 3H_2O = 2\,VO_4^{3-} + 7H^+ + 2e$	1,962 – 0,2068 pH + + 0,0295·lg([VO_4^{3-}]^2/[$HV_2O_5^-$])
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$2V + 2H_2O = V_2O_2 + 4H^+ + 4e$	–0,820 – 0,0591 pH
$V_2O_2 + H_2O = V_2O_3 + 2H^+ + 2e$	–0,549 – 0,0591 pH
$V_2O_3 + H_2O = V_2O_4 + 2H^+ + 2e$	0,210 – 0,0591 pH
$V_2O_4 + H_2O = V_2O_5 + 2H^+ + 2e$	0,666 – 0,0591 pH
$2V^{2+} + 2H_2O = V_2O_2 + 4H^+$	lg[V^{2+}]= 12,02 – 2pH
$2V^{3+} + 3H_2O = V_2O_3 + 6H^+$	lg[V^{3+}]= 7,05 – 3pH
$2VOH^{2+} + H_2O = V_2O_3 + 4H^+$	lg[VOH^{2+}]= 4,13 – 2pH
$2VO^+ + H_2O = V_2O_3 + 2H^+$	lg[VO^+]= 0,61 – pH
$2VO^{2+} + 2H_2O = V_2O_4 + 4H^+$	lg[VO^{2+}]= 4,90 – 2pH
$V_2O_4 + H_2O = HV_2O_5^- + H^+$	lg[$HV_2O_5^-$]= – 10,30 + pH
$2\,VO_2^+ + H_2O = V_2O_5 + 2H^+$	lg[VO_2^+]= – 0,82 – pH
$V_2O_5 + 2H_2O = H_3V_2O_7^- + H^+$	lg[$H_3V_2O_7^-$]= – 4,74 + pH
$V = V^{2+} + 2e$	–1,175 + 0,0295 lg[V^{2+}]
$2V^{2+} + 3H_2O = V_2O_3 + 6H^+ + 2e$	0,161 – 0,1773 pH – 0,0591 lg[V^{2+}]
$V_2O_3 + 2H^+ = 2VO^{2+} + H_2O + 2e$	–0,080 + 0,059 pH + 0,0591 lg[VO^{2+}]
$V_2O_3 + 2H_2O = 2\,HV_2O_5^- + 3H^+ + 2e$	0,515 – 0,0886 pH + 0,0591 lg[$HV_2O_5^-$]

Закінчення табл. 7.2

$2VO^{+} + 2H_2O = V_2O_4 + 4H^{+} + 2e$	$0{,}246 - 0{,}1182\ pH - 0{,}0295\ lg[VO^{+}]$
$V_2O_3 + 5H_2O = 2\ VO_4^{3-} + 10H^{+} + 4e$	$1{,}238 - 0{,}1477\ pH + 0{,}0295\ lg[\ VO_4^{3-}\ ]$
$V_2O_4 + 3H_2O = H_3V_2O_7^{-} + 3H^{+} + 2e$	$0{,}806 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295\ lg[\ H_3V_2O_7^{-}\ ]$
$V_2O_4 + 4H_2O = 2\ H_2VO_4^{-} + 4H^{+} + 2e$	$1{,}022 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0591\ lg[\ H_2VO_4^{-}\ ]$
$V_2O_4 + 4H_2O = 2\ HVO_4^{2-} + 6H^{+} + 2e$	$1{,}586 - 0{,}1773\ pH + 0{,}0591\ lg[\ HVO_4^{2-}\ ]$
$2VO^{2+} + 3H_2O = V_2O_5 + 6H^{+} + 2e$	$0{,}958 - 0{,}1773\ pH - 0{,}0591\ lg[VO^{2+}]$
Ніобій Гетерогенні електродні реакції	
$Nb + H_2O = NbO + 2H^{+} + 2e$	$-0{,}733 - 0{,}0591\ pH$
$NbO + H_2O = NbO_2 + 2H^{+} + 2e$	$-0{,}625 - 0{,}0591\ pH$
$2NbO_2 + H_2O = Nb_2O_5 + 2H^{+} + 2e$	$-0{,}289 - 0{,}0591\ pH$
Танатал Гетерогенні електродні реакції	
$2Ta + 5H_2O = Ta_2O_5 + 10H^{+} + 10e$	$-0{,}750 - 0{,}0591\ pH$

Корозія. Нелегований ванадій стійкий до точкової (пітингової) корозії в морській воді.

Інертність танталу обумовлена наявністю на поверхні тонкої міцної оксидної плівки, схильної до самозаліковування дефектів. Так плівка має уніполярну електричну провідність, і цю її властивість використовують у випрямлячах змінного струму і при виготовленні конденсаторів. Тантал у гальванічних парах з іншими металами майже завжди виконує роль катода, на поверхні якого виділяється атомарний водень, який і викликає появу так званої водневої крихкості металу.

7.10. Застосування

Близько 90 % ванадію використовується для легування сталей і чавунів, для надання їм рівномірної структури, більшої густини, в'язкості, підвищення межі пружності та поліпшення інших фізико-механічних властивостей. Оксид ванадію в хімічній промисловості має велике значення як активний каталізатор при синтезі органічних і неорганічних речовин.

Тантал і ніобій використовують у радіо- і мікроелектроніці для виготовлення високоємних конденсаторів. Деякі сполуки і сплави ніобію, такі, наприклад, як Nb_3Sn і Nb_3Ge, вирізняються доволі високою температурою переходу в стан надпровідності. Але найбільша кількість ніобію споживається у виробництві легованих сталей, зокрема для усунення міжкристалітної корозії. Ніобій, для якого характерні тугоплавкість, технологічність обробки, висока корозійна стійкість і відносно низький перетин захвату теплових нейтронів – придатний для виготовлення захисних оболонок тепловиділяючих елементів АЕС. Тантал є унікальним металом для виготовлення імплантантів і протезування, оскільки не відторгається організмом. Крім того, його непроникність для електромагнітних полів, що випромінюються протиракетним засобами, обумовила використання танталу для створення захисних екранів до систем навігації і керування аерокосмічних носіїв стратегічного призначення.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази ванадію, ніобію і танталу.
2. Які фізичні властивості титану, цирконію та гафнію дозволяють розглядати їх як елементи однієї підмножини?
3. Наведіть типові реакції d^3-елементів з простими речовинами.
4. Наведіть типові реакції d^3-елементів з найважливішими реагентами.
5. Надайте характеристику бінарним сполукам d^3-елементів з оксигеном.
6. Надайте характеристику галідам d^3-елементів.
7. Надайте характеристику солям оксигенвмісних кислот d^3-елементів.
8. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 7.1.
9. Якими властивостями цих металів обумовлені галузі їх застосування?
10. Проаналізуйте діаграму Пурбе для систем ванадій (ніобій, тантал)–вода. Які висновки можна зробити на підставі аналізу?

Розділ 8. Хімія Mo, W

Ще давнім грекам був відомий мінерал плюмбуму – ***галеніт***, який вони називали «молібденою». За зовнішнім виглядом галеніт дуже нагадує графіт та молібденіт, тобто молібден дісульфід, і своє використання він знайшов при виготовленні олівців. У 1778 р. хімік Шеєлє відкрив новий елемент у мінералі з назвою «молібдена» і назву елемент отримав через цей мінерал – ***молібден***.

Важке чорне каміння з назвою «вольфрам» від слов «wolf» (вовк) і «rahm» (піна) зустрічалося разом з рудами цини і значно знижували вихід цини з руд; здавалося, що воно «жерло» цину. У 1783 р. брати Ельхіар повідомили, що їм вдалося виділити новий елемент з мінералу «вольфрам» і дали цьому елементу назву ***вольфрам***. Однак в англійській мові збереглася інша назва цього елемента – «tungsten» (важкий камінь).

8.1. Розповсюдження, назви мінералів

Найбільш поширеним промисловим мінералом молібдену є ***молібденіт,*** або молібденовий блиск MoS_2. Теоретичний вміст молібдену в мінералі 60 %. Мінерал розкладається нітратною кислотою при нагріванні з утворенням молібденової кислоти, сульфур при цьому окиснюється до сульфат-іона. Значні родовища молібденіту розташовані у Норвегії, Нью-Мексіко та Колорадо.

Недогарки, отримані випалом багатих і чистих концентратів, містять до 80 – 90 % MoO_3. Хімічну переробку недогарків проводять з метою отримання чистих сполук молібдену – парамолібдату амонію і молібдено-

вого ангідриду. У розчині амоніаку більшість домішок, супутніх до молібдену в недогарку, не розчиняються, тому широкого розповсюдження набув амоніачний спосіб переробки (рис. 8.1). В умовах промислового виробництва зазвичай недогарок вилуговують 8–10 %-вим розчином амоніаку, при цьому перебігають реакції:

$$MoO_3 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + H_2O$$

$$CuO + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O$$

$$CuMoO_4 + 6NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2MoO_4 + 4H_2O$$

$$ZnMoO_4 + 6NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

$$NiMoO_4 + 6NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + [Ni(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

Без зміни залишаються MoO_2, $CaMoO_4$, кварц, неокиснені при випалі сульфіди. Залишки (відвали) від вилуговування розчином амоніаку недогарків можуть містити до 20–25 % Mo, який вилучають одним з трьох методів: спіканням залишків з содою і наступним вилуговуванням спеків водою, вилуговуванням розчином соди в автоклавах, обробкою відвалів кислотами.

У кристали виділяється до 60 % всього молібдену, що присутній у розчині, а залишки маточного розчину без очищення застосовують для перекристалізації декількох порцій осадів полімолібдату.

Вольфрам зустрічається головним чином у вигляді солей вольфрамової кислоти, тоді як сульфід вольфраму є достатньо рідкісним. Мінерали вольфраму можна поділити на дві групи: групу вольфраміту ($(Fe, Mn)WO_4$) і групу шеєліту.

Вольфраміт – мінерал чорного кольору, теоретичний вміст вольфраму в якому у перерахунку на WO_3 становить близько 76,5 %, у ***шеєліті*** ($CaWO_4$ – білого кольору) теоретичний вміст сягає 80,6 %.

Родовища вольфрамових руд геологічно пов’язані з областями розповсюдження гранітів. Головними постачальниками вольфрамових руд є КНР, М’янма, США, Болівія і Португалія. Значні запаси мінералів вольфраму знаходяться на Уралі, Кавказі і Забайкаллі.

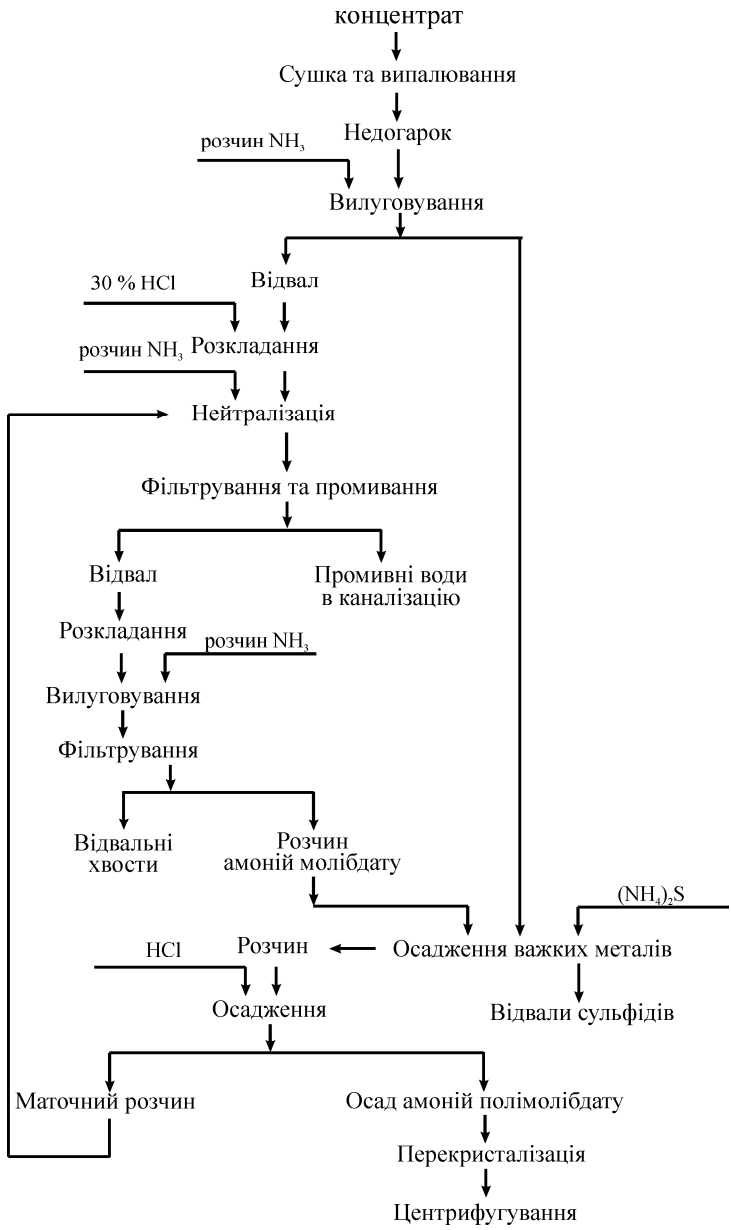


Рис. 8.1. Схема переробки недогарків з кислотним розкладанням хвостів

Відомо, що в теперішній час ситуація на ринку рідкісноземельної продукції в Росії і у світі в цілому значною мірою обумовлена різким зростанням виробництва сумарних концентратів і індивідуальних РЗЕ у Китаї за дуже низькою ціною. Це пов'язано як з наявністю багатих родовищ, розроблення яких не потребує значних капітальних вкладень, так і зниженням потреб у РЗЕ в традиційно ємних за РЗЕ галузях. Внаслідок масованого викиду на світовий ринок дешевих рудних концентратів ціни на оксиди і метали рідкісноземельної групи впали в 5–10 разів, що поставило більшість національних рідкісноземельних компаній на межу банкрутства. Не є виключенням і європейські країни, в яких потреби у РЗЕ різко скоротились.

8.2. Будова атома. Фізичні властивості

Молібден і вольфрам – елементи VI групи періодичної системи. Разом з хромом вони складають побічну підгрупу – з недобудованим *d*-підрівнем (табл. 8.1). Іонні радіуси Mo^{4+} і W^{4+} близькі, а радіуси іонів MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} також майже дорівнюють один одному, що обумовлює і подібність ряду властивостей вольфраму і молібдену. Розташування валентних електронів на двох енергетичних рівнях пояснює полівалентність цих елементів, серед яких найбільш стійким у сполуках є шестивалентний стан.

Таблиця 8.1 – Деякі властивості d^4-металів

Елемент	Mo	W
Будова зовнішнього електронного шару атома	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$
Відносна атомна маса	95,95	183,82
Радіус атома, нм	0,136	0,137
Радіус іона $\mathbf{E}^{4+}$, нм	0,070	0,066
Густина, г/см^3	10,21	19,35
Температура плавлення, °С	2622	3380
Температура кипіння, °С	4864	5850
Питомий електричний опір при 25 °С, мкОм·м	0,057	0,054
Стандартний електродний потенціал $\mathbf{E}^{3+} + 3e = \mathbf{E}$, В	–0,200	–0,150

Елементи схильні до утворення однотипних комплексних сполук, що пояснюється близькою поляризаційною здатністю катіонів у зв'язку з їх майже однаковими радіусами. Кислотні властивості вольфрамової кислоти слабші, ніж молібденової, що пов'язано з відмінністю енергетичних рівнів валентних електронів. Хімічні властивості елементів близькі, зокрема здатність до утворення ізополі- та гетерополісполук, прояв полівалентності та ін.

Молібден і вольфрам – тугоплавкі, висококиплячі, механічно міцні і досить пластичні метали, які в компактному стані мають сріблясто-білий колір.

8.3. Хімічні властивості простих речовин

Компактний молібден і вольфрам на повітрі при кімнатній температурі не окиснюються, але Mo окиснюється при нагріванні понад 600 °C, а W – 700 °C.

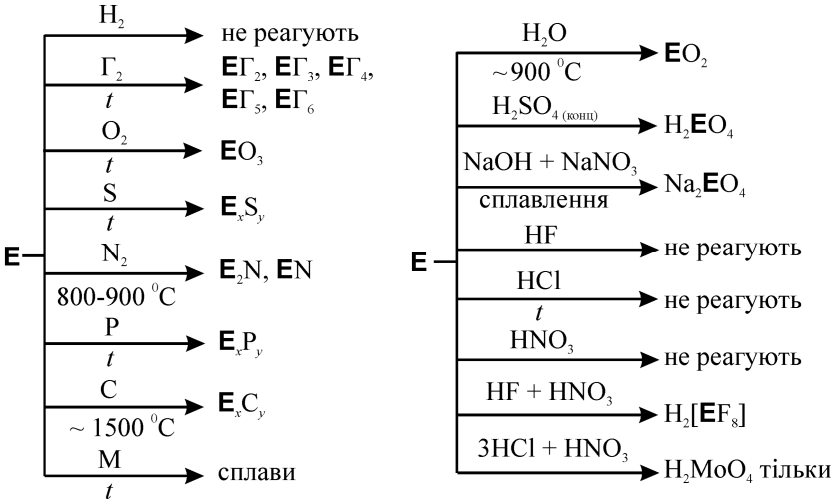


Рис. 8.2. Схеми реакцій з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

По відношенню до кислот Mo менш стійкий, ніж вольфрам: концентрована кислота його пасивує, але він легко розчиняється в суміші нітратної і

хлоридної кислот, фторидної і нітратної кислот, а також нітратної і сульфатної. Вольфрам розчиняється тільки в суміші фторидної і нітратної кислот.

Холодні розчини лугів не діють на молібден і вольфрам, в розплавах вони поволі розчиняються, реакція полегшується у присутності окисників, вольфрам може розчинятись у водних розчинах амоніаку.

Розчинення металевого вольфраму можливе в насиченому розчині щавлевої кислоти у присутності 30 %-вого гідроген пероксиду.

8.4. Бінарні сполуки

8.4.1. Сполуки з гідрогеном

Молібден та вольфрам не утворюють сполук сталого складу з воднем, але доволі добре розчиняють його вже при відносно невисоких температурах з утворенням твердих розчинів.

8.4.2. Сполуки з оксигеном

Найголовніші чітко ідентифіковані оксиди молібдену – MoO_3 і MoO_2, а також оксиди проміжного складу: Mo_8O_{23}, Mo_4O_{11} та $Mo_{17}O_{47}$.

У системі вольфрам – оксиген встановлено чотири фази: WO_3, WO_2, $W_{18}O_{49}$ і $W_{20}O_{58}$.

Одержання. Триоксид молібдену MoO_3 (кристалічний порошок, білий на холоді і жовтіючий при нагріванні) отримують окисненням у повітрі молібдену або його сульфідів та інших сполук, прожарюванням молібденової кислоти і молібдату амонію:

$$2Mo + 3O_2 \rightarrow 2MoO_3$$

$$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$$

$$H_2MoO_4 \rightarrow H_2O + MoO_3$$

Діоксид MoO_2 отримують відновленням MoO_3, окисненням металу, електролізом водних розчинів або розплаву, прожарюванням молібдатів, хоча тільки перші два способи дають чистий оксид:

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$$

$$2MoO_3 + Mo \rightarrow 3MoO_2$$

WO_3 (жовто-зелений порошок) отримують в результаті повного окиснення вольфраму і його проміжних оксидів, а також при прожарюванні вольфрамової кислоти або паравольфрамату $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot nH_2O$.

WO_2 (коричневий порошок) синтезують тим же методом, що і попередній оксид, а також відновленням розчинів вольфраматів воднем.

Хімічні властивості. Розчинність MoO_3 збільшується при підкисненні розчину, що пов'язано з утворенням ізо- і гетерополісполук. Розчинення оксиду в розчинах амоніаку і лугів призводить до утворення молібдатів і полімолібдатів. Органічні кислоти можуть відновлювати Mo (VI) до нижчого ступеня окиснення. Оксид також легко відновлюється до нижчих оксидів, а при підвищеній температурі – до металу. Гідрогенсульфід і деякі сульфіди металів, реагуючи з MoO_3, утворюють сульфіди:

$$MoO_3 + 3H_2S \rightarrow MoS_2 + 3H_2O + S$$

Оксид карбону і вуглеводні відновлюють MoO_3 до Mo. Хлор і деякі хлориди (CCl_4, HCl, NaCl, $FeCl_3$ та ін.) при взаємодії з MoO_3 за відсутності повітря утворюють оксихлориди. Гідроген бромід та гідроген фторид перетворюють оксид в оксибромід і оксифторид.

Концентровані кислоти розчиняють MoO_3 в значній кількості: у сульфатній кислоті утворюється сульфомолібденова кислота $H_2[(MoO_3)SO_4]$, з такого розчину можна виділити MoO_2SO_4; у фторидній кислоті – фторомолібденові кислоти.

При спіканні або сплавленні MoO_3 з оксидами металів, карбонатами і бурою утворюються молібдати.

При взаємодії оксиду з водою утворюється молібденова кислота H_2MoO_4 або $MoO_3\cdot H_2O$ (білі кристали). Кислота при підвищеній температурі реагує з оксидами, гідратами оксидів, карбонатами лужних і лужноземельних та інших металів з утворенням відповідних молібдатів:

$$H_2MoO_4 + MO \rightarrow MMoO_4 + H_2O$$

З фосфатною, силікатною, арсенідною та іншими неорганічними і органічними кислотами молібденова кислота утворює комплексні сполуки:

$$H_2MoO_4 + 4HF \rightarrow H_2[MoO_2F_4] + 2H_2O$$

При взаємодії цього продукту з розчинами лужних фторидів утворюються оксофторомолібдати типу $M_2[MoO_2F_4]$. Така поведінка характерна і для сульфатних розчинів.

Водяна пара, діоксид карбону та деякі інші реагенти при високій температурі окиснюють MoO_2 до MoO_3. Хлор при взаємодії з MoO_2 утворює діоксихлорид MoO_2Cl_2, а CCl_4 – тетрахлорид $MoCl_4$:

$$MoO_2 + Cl_2 \rightarrow MoO_2Cl_2$$

$$MoO_2 + CCl_4 \rightarrow MoCl_4 + CO_2$$

Гідроген хлорид не реагує з MoO_2, тому цю властивість використовують для відділення MoO_2 від MoO_3.

За відсутності кисню та інших окисників молібден (IV) оксид реагує з гідроксидами лужноземельних металів, утворюючи сполуки типу MoO_3.

При частковому відновленні розчинних сполук Mo (VI) або частковому окисненні сполук нижчих ступенів окиснення утворюється ***молібденова синь*** складу $MoO_{2,89} - MoO_{2,93}$, яка є сполукою змінного стехіометричного складу, що включає Mo (V) і Mo (VI).

Оксид WO_3 адсорбує H_2, CO та NH_3. Не розчиняється в кислотах, поволі – в розчинах амоніаку і лугах. При сплавленні з лугами і основними оксидами утворює вольфрамати. Відновлюється до нижчих оксидів і до W. Оксид реагує з Cl_2, HCl, S_2Cl_2 з утворенням хлоридів і оксохлоридів вольфраму. Аналогічно WO_3 реагує з іншими галогенами і їх сполуками. Нагрівання WO_3 з фосфором, вуглецевими продуктами, сульфуром, натрію гіпосульфітом приводить до утворення фосфідів, карбідів та сульфідів, відповідно.

WO_3 є ангідридом вольфрамової кислоти. Залежно від умов отримання утворюються «жовта» вольфрамова кислота H_2WO_4 або $WO_3 \cdot H_2O$ та «біла» вольфрамова кислота $H_2WO_4 \cdot H_2O$ або $WO_3 \cdot 2H_2O$.

H_2WO_4 осаджується при додаванні до розчинів вольфраматів мінеральних кислот. Реакція утворення кислоти з WO_3 є екзотермічною:

$$WO_3 + H_2O \rightarrow H_2WO_4 + 87{,}8 \text{ Дж}$$

Кислота легко розчиняється у NH_3 і NaOH з утворенням відповідних вольфраматів.

Білу вольфрамову кислоту одержують аналогічно до жовтої, але на холоду. При стоянні переходить у H_2WO_4.

Метавольфрамову кислоту $H_2W_4O_{13}\cdot nH_2O$ (де $n = 8, 8{,}5, 9$) синтезують розкладанням солі плюмбуму гідроген сульфідом:

$$PbW_4O_{13} + H_2S \rightarrow H_2W_4O_{13} + PbS$$

Цікавим прикладом прояву окисної активності Mo (VI) і W (VI) є відновлення відповідної кислоті м'яким відновником (H_2S). При цьому утворюється суміш продуктів синього кольору (вольфрамові і молібденові сині) зі змінним ступенем окиснення Mo або W від +4 до +6. Ці продукти (як фази змінного складу) можна відокремити у вільному стані, наприклад Mo_9O_{26}.

8.4.3. Сполуки з галогенами

Фториди. Гексафторид MoF_6 (білі кристали) отримують дією сухого фтору або трифторидброму на метал, безводний $MoCl_5$:

$$2MoCl_5 + 12HF \rightarrow 2MoF_6 + 10HCl + H_2$$

Одержана сполука легко гідролізується:

$$MoF_6 + 4H_2O \rightarrow H_2MoO_4 + 6HF$$

Утворює з фторидами лужних металів комплексні солі типу $M_2[MoF_8]$.

Трифторид молібдену MoF_3 одержують з $MoBr_3$ у струмені безводного HF. Водою на холоді розкладається:

$$4MoF_3 + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4MoO_3 + 12HF$$

Оксифториди $MoOF_4$ і MoO_2F_2. Одержують фторуванням молібдену в присутності кисню або за обмінною реакцією MoO_3 з фторидами. Одержані сполуки розкладаються водою до H_2MoO_4.

Гексафторид WF_6 (безбарвна рідина) одержують дією гідроген фториду на WCl_6, взаємодією трифторидів арсену і стибію, а також фторуванням металу:

$$WCl_6 + 6HF \rightarrow WF_6 + 6HCl$$

$$WCl_6 + 2AsF_3 \rightarrow WF_6 + 2AsCl_3$$

Надзвичайно реакційноздатна сполука. Його дії в достатній мірі чинить опір лише платина. Димить на повітрі, легко гідролізується. Розчиняється в лугах і фторидах лужних металів.

Окситетрафторид WOF_4 (біла речовина), можна одержати за обмінною реакцією з окситетрахлориду, а також фторуванням металу в присутності окисників:

$$3W + 6HNO_3 + 26HF \rightarrow 3WF_6 + 2WOF_4 + 16H_2O + 3N_2$$

Гігроскопічний, розчиняється у воді, утворює комплекси і продукти приєднання з органічними речовинами та амоніаком.

Тетрафторид WF_4 одержують відновленням гексафториду бензеном. Нестійкий, легко гідролізується.

Оксидифторид WOF_2 одержують при 600 °С:

$$WO_2 + 2HF \rightarrow WOF_2 + H_2O$$

Доволі інертна сполука, на неї не діють кислоти і луги.

Хлориди. ***Молібден гексахлорид*** $MoCl_6$ термічно дуже нестійкий, утворюється при кип'ятінні тіонілхлориду з MoO_3.

Молібден пентахлорид $MoCl_5$ одержують хлоруванням молібдену при 600–750 °С. При нагріванні за відсутності кисню розкладається:

$$MoCl_5 \rightarrow MoCl_3 + Cl_2$$

Відновлюється воднем:

$$2MoCl_5 + 5H_2 \rightarrow 10HCl + 2Mo$$

$$MoCl_5 + H_2 \rightarrow 2HCl + MoCl_3$$

При нагріванні в сухому повітрі утворює оксихлорид MoO_2Cl_2. У воді повністю гідролізується. Концентровані кислоти переводять $MoCl_5$ у H_2MoO_4 і HCl.

Молібден тетрахлорид $MoCl_4$ (тверда жовто-коричнева речовина), одержують хлоруванням MoO_2 сумішшю Cl_2 і CCl_4, а також за реакцією:

$$12MoCl_3 \rightarrow 6MoCl_4 + [Mo_6Cl_8]Cl_4$$

Диспропорціонує при нагріванні на $MoCl_5$ і $MoCl_3$. В присутності вологи і кисню утворює оксихлориди і гідроксохлориди.

Молібден трихлорид $MoCl_3$ (тверда речовина червоного кольору), одержують відновленням $MoCl_5$ воднем або молібденом, а також перепусканням газоподібного HCl через дуже кислий розчин MoO_3. Трихлорид розкладається водою і лужними розчинами до $MoCl_4$. З галогенідами лужних металів утворює комплекси типу $M_3[MoCl_6]$ і $M_2[MoCl_5 \cdot H_2O]$. З амоніаком утворює комплекси. Під дією окисників переходить у H_2MoO_4.

Оксихлориди. $MoOCl_4$, $MoOCl_3$, MoO_2Cl_2 та інші подібні солі одержують гідролізом, окисненням хлоридів, хлоруванням оксидів молібдену або металу в присутності кисню, нагріванням оксидів молібдену з хлоридами металів:

$$2MoO_3 + 2NaCl \rightarrow MoO_2Cl_2 + Na_2MoO_4$$

Усі оксихлориди гігроскопічні.

Вольфрам гексахлорид WCl_6 утворюється при дії хлору на металевий вольфрам або сублімованого карбону на WO_3:

$$W + 3Cl_2 \rightarrow WCl_6$$

$$WO_3 + 3CCl_4 \rightarrow WCl_6 + 3COCl_2$$

Гідроліз цієї сполуки перебігає за рівнянням:

$$WCl_6 + H_2O \rightarrow WOCl_4 + 2HCl$$

$$WOCl_4 + 4H_2O \rightarrow WO_3 \cdot 2H_2O + 4HCl$$

WCl_6 бере участь у реакціях обміну. Значна кількість металів відновлює WCl_6 до вольфраму. Взаємодіє з фенолом, утворює фенолят $W(OC_6H_5)_6$.

Нижчі хлориди вольфраму утворюються при послідовному відновленні WCl_6 воднем або іншими відновниками:

$$3WCl_6 + P \rightarrow 3WCl_5 + PCl_{3\ (пара)}$$

Відомі шляхи їх одержання у міжмолекулярних окисно-відновних реакціях

$$2WCl_5 + WCl_2 \rightarrow 3WCl_4$$

і при хлоруванні нижчих оксидів:

$$WO_2 + CCl_4 \rightarrow WCl_4 + CO_2$$

Вольфрам дихлорид WCl_2 можна отримати як за вищенаведеними реакціями, так і термічною дисоціацією WCl_4 або відновленням WCl_6 амальгамою натрію. Дихлорид є енергійним відновником. Утворює полімер W_6Cl_{12}.

Оксихлориди $WOCl_4$ і WO_2Cl_2 одержують хлоруванням вольфраму у присутності кисню, хлоруванням оксидів CCl_4 або Cl_2, дією оксидів на WCl_6:

$$2WCl_6 + WO_3 \rightarrow 3WOCl_4$$

Оксихлорид WO_2Cl_2, крім перелічених реакцій, можна також одержати дією хлорводню на оксиди, а також хлоридів деяких металів на кисневмісні сполуки вольфраму:

$$WO_3 + 2HCl \rightarrow WO_2Cl_2 + H_2O$$

Хлориди вольфраму можуть утворювати комплексні хлориди типу: $M_3[W_2Cl_9]$, $M_2[WOCl_5]$, $R[WOCl_4]$ і $R[WOCl_4]\cdot H_2O$ (де M – однозарядний катіон металу, R – органічна основа).

Броміди. $MoBr_4$ і $MoBr_3$ одержують дією брому на молібден в середовищі CO. З киснем броміди утворюють оксиброміди MoO_2Br_2 і $H_3[MoO_3Br_3]$:

$$n MoO_3 + n HBr \rightarrow x MoO_2Br_2 + y H_3[MoO_3Br_3]$$

Вольфраму гексабромід WBr_6 (чорно-синя речовина) одержують дією брому на вольфрам. Сіль розкладається водою.

Окситетрабромід $WOBr_4$ і діоксидибромід WO_2Br_2 утворюються при дії брому на суміш $WO_3 + C$ або $WO_2 + W$. Легко розкладаються на повітрі і гідролізують.

Нижчі броміди WBr_5 і WBr_2 одержують відновленням вищих бромідів воднем.

Йодиди. MoI_2 можна здобути взаємодією йоду з металом при температурах вище 1000 °С, а також за реакцією

$$2MoCl_5 + 10HI \rightarrow 2MoI_2 + 3I_2 + 10HCl$$

Тетрайодид WI_4 отримують з WCl_6 і гідроген йодиду. При нагріванні на повітрі розкладається. У воді не розчиняється, але гідролізує. Легко відновлюється воднем до вольфраму.

Дийодид WI_2 одержують дією пари йоду на порошкоподібний вольфрам або на WCl_6 в атмосфері водню.

8.4.4. Інші сполуки (нітриди, карбіди, сульфіди)

Нітриди. Взаємодією порошку молібдену з амоніаком при 400–745 °С одержують три фази: MoN, Mo_2N і β-фазу, яка містить 28 % N. У вакуумі вони легко рокладаються. Нітриди, як і карбід MoC, через нестехіометричне співвідношення компонентів відносять до хімічних сполук, які мають загальну назву ***бертоліди***. Mo_3N і Mo_2N відносять до фаз проникнення, в яких атом неметалу заглиблюються між атомами металу, при цьому структура останнього зберігається.

Нітриди W_2N та WN одержують азотуванням вольфраму. При нагріванні нітриди легко окиснюються, стійкі на холоді до дії нітратної і розведеної сульфатної кислот, а також розчину соди.

Карбіди. Молібден з карбоном утворює два карбіди: Mo_2C і MoC, близькі до фаз впровадження. Mo_2C отримують взаємодією суміші молібденового порошку і сажі при 1400–1500 °С, а також у реакціях MoO_3 з CO та вуглеводнями.

Карбіди вольфраму одержують нагріванням суміші порошків вольфраму і вуглецю – WC, а W_2C – плавленням вольфраму в графітовому тиглі. Обидва карбіди – надзвичайно міцні речовини, що застосовуються у виробництві литих і металокерамічних твердих сплавів. Карбіди розкладаються сильними кислотами, розплавами лугів і окиснюються при нагріванні на повітрі.

Сульфіди. Молібден утворює сульфіди MoS_3, Mo_2S_5, MoS_2 та Mo_2S_3, з яких перші два дисоціюють при 400 °С. Відомі також полісульфіди $Mo(S_2)_2$ та сульфосолі (тіомолібдати) типу $M_2^IMoS_4$.

MoS_3 одержують перепусканням гідроген сульфіду через розчини молібдатів:

$$Na_2MoO_4 + 4H_2S \rightarrow MoS_3 + Na_2S + 4H_2O$$

У лужному середовищі утворюється нерозчинний тіомолібдат:

$$MoS_3 + Na_2S \rightarrow Na_2MoS_4$$

При підкисненні розчину випадає осад MoS_3:

$$Na_2MoS_4 + 2HCl \rightarrow MoS_3 + 2NaCl + H_2S, \qquad (8.1)$$

який при нагріванні розкладається

$$MoS_{3\,(тв)} \rightarrow MoS_{2\,(тв)} + S_{(газ)}$$

Дисульфід MoS_2 одержують при 800 °С:

$$MoO_3 + K_2CO_3 + 3S \rightarrow MoS_2 + K_2SO_4 + CO_2, \qquad (8.2)$$

але ця сполука окиснюється на повітрі:

$$2MoS_2 + 5O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 2SO_2$$

Водяна пара окиснює MoS_2 при нагріванні. Кислоти-окиснювачі переводять його в H_2MoO_4, тоді як кислоти-неокиснювачі на нього не діють. Сульфіди і луги розкладають MoS_2 при сплавлюванні.

Крім сульфідів WS_2 і WS_3 (бурі порошки), вольфрам утворює ряд тіовольфраматів і окситіовольфраматів. WS_3 отримують подібно MoS_3 (8.1). WS_3 при високій температурі дисоціює на WS_2 і сірку. Водень відновлює його до металу, а луги розчиняють з утворенням тіосолі. Дисульфід WS_2 (темно-сірий кристалічний блискучий порошок) отримують нагріванням WCl_6 у струмені H_2S без доступу повітря, а також за реакцією, аналогічною для MoS_2 (8.2). Дисульфід відновлюється воднем, не розчиняється у воді. Розкладається нітратною, сульфатною і фторидною кислотами, сумішшю нітратної і хлоридної кислот, а також лугами.

8.5. Гідроксосполуки

Гідрати оксидів металу зі ступенем окиснення VI і IV відомі у вигляді сполук $MoO(OH)_3$ і $Mo(OH)_5$, перша з яких утворюється при відновленні

молібдатної кислоти, електрохімічно, сріблом або гідраргірумом, гідроген йодидною кислотою або дією лугів на молібденову синь. Всі ці осади легко окиснюються до молібденової кислоти.

Гідроксид $Mo(OH)_3$ отримують при відновленні розчину молібденової кислоти і її солей. Спочатку процес перебігає через стадію утворення молібденової сині, потім розчин стає зеленим, червоно-коричневим і, нарешті, чорним. Наступне додавання амоніаку приводить до утворення чорного осаду $Mo(OH)_3$. Гідрокисид не розчиняється у воді і лугах, але утворює солі при дії мінеральних кислот.

8.6. Солі кисневмісних кислот

Солі молібденових кислот, що містять Mo (VI), відомі у трьох різновидах: нормальні молібдати, ізополімолібдати та «основні» молібдати. В нормальних молібдатах одновалентних металів відношення $M_2O : MoO_3 = 1$ ($NaO \cdot MoO_3$, $Rb_2O \cdot MoO_4$), в ізополімолібдатах $M_2O : MoO_3 < 1$ ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$), а в «основних» молібдатах $M_2O : MoO_3 > 1$ (Rb_2MoO_5). Нормальні молібдати відомі майже для всіх металів:

$$Na_2MoO_4 + CaCl_2 \rightarrow CaMoO_4 + 2NaCl$$

Ізополімолібдати – солі полімерних ізополімолібденових кислот (табл. 8.2). Деякі ізополімолібдати одержують взаємодією нормального молібдату з молібденовою кислотою або її ангідридом:

$$M_2MoO_4 + H_2MoO_4 \rightarrow M_2Mo_2O_7 + H_2O$$

Таблиця 8.2 – Відомі ізополімолібдати

Назва сполуки	Хімічна формула
димолібдат	$M_2^IMo_2O_7 \cdot xH_2O$
тримолібдат	$M_2^IMo_3O_{10} \cdot xH_2O$
тетрамолібдат	$M_2^IMo_4O_{13}$
метамолібдат	$M_2^IH_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$
гексамолібдат	$M_2^IMo_6O_{19} \cdot xH_2O$
октамолібдат	$M_2^IMo_8O_{25} \cdot xH_2O$
парамолібдат	$M_6^IMo_7O_{24} \cdot xH_2O$ і $M_{10}^IMo_{12}O_{41} \cdot xH_2O$

У водних розчинах форма і ступінь «полімеризації» утворюваних ізополісполук залежить від pH. Залежно від кислотності розчину встановлюється рівновага між ізополіаніонами, яка зсувається в бік переважного існування тієї або іншої сполуки. Крім MoO_4^{2-}, у розчині встановлено існування також гекса-, гепта- (або пара-), окта-іонів та інших полімерних форм оксоаніонів.

$$n\mathrm{MoO_4^{2-}} + 2(n-x)\mathrm{H^+} \leftrightarrows \mathrm{Mo}_n\mathrm{O}_{3n+x}^{2x-} + (n-x)\mathrm{H_2O}$$

Нормальні молібдати стійкі при $pH \geq 6{,}5$, при pH 2–5,5 утворюються гексамолібдати, метамолібдати переважають у розчині при pH 1,9–2,6, а при $pH < 1{,}25$ існують додекамолібдати $M_8Mo_{12}O_{40}$ і далі – оксокатіони MoO_2^{2+} та ін., при $pH = 0{,}9$ частково виділяється гідрат $MoO_3 \cdot H_2O$. При подальшому підкисненні осад гідрату розчиняється з утворенням розчинних гетерополімолібдатів.

«Основні» сполуки не існують у розчинах і розкладаються вологою повітря. Солі лужноземельних металів легко гідролізують.

Нормальні молібдати літію, калію, рубідію і цезію добре розчиняються у воді. За винятком літієвої солі всі вони виділяються з водних розчинів у вигляді кристалогідратів з двома або десятьма молекулами води. Безводні молібдати лужних металів можна отримати спіканням або сплавлянням відповідних оксидів, гідратів або карбонатів з молібденовим ангідридом в умовах, що виключають сублімацію останнього.

Молібдати лужноземельних металів нелеткі і стійкі при високій температурі.

Як і у випадку молібдатів, існують аналогічні форми вольфраматів: нормальні, полі- та «основні».

Існування тих або інших форм вольфрамат-іонів у розчинах, тобто ступінь полімеризації, залежить від pH середовища. У лужних розчинах до $pH = 8$ існують іони нормальних (моно) вольфраматів. У межах pH 6–8 утворюються гексавольфрамат-іони $HW_6O_{21}^{5-}$. При подальшому збільшенні кислотності в сильнорозведених розчинах монопротонований гекса-іон

$HW_6O_{21}^{5-}$ внаслідок протонування перетворюється на триводневий $H_3W_6O_{21}^{3-}$. У більш концентрованих розчинах утворюються додекавольфрамат-іони:

$$2HW_6O_{21}^{5-} + 4H^+ \rightarrow H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 2H_2O$$

При повільній нейтралізації лужного розчину вольфрамату натрію кислотою до $pH \approx 5$ утворюється осад паравольфрамату натрію $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$. При $pH < 4$ утворюються аквополііони метавольфрамату зі співвідношенням $M_2O : WO_3 = 1 : 4$. Залежно від температури і концентрації в молекулу ізополівольфрамату може входити різна кількість молекул води, що впливає на властивості солі.

Деяке уявлення про розподіл іонів вольфраму за окремими іонними формами у водних розчинах дає схема (рис. 8.3), побудована у формі орієнтованого графа за даними табл. 8.3, який відбиває вплив pH середовища і терміну встановлення іонних рівноваг. Час перебігу реакцій в розчинах вольфраматів суттєво впливає на склад утворюваних частинок, оскільки

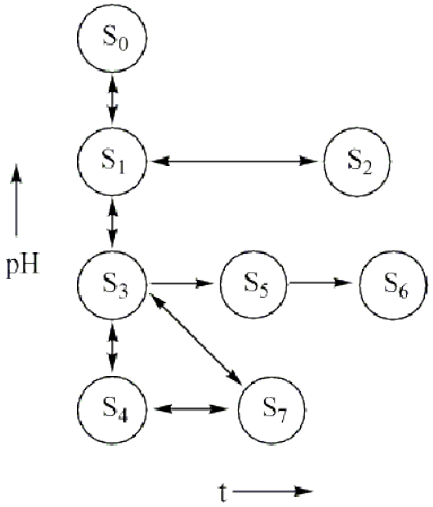


Рис. 8.3. Схема полімерізації вольфрамат-іонів у водному розчині

деякі рівноваги встановлюються доволі швидко (секунди або хвилини), тоді як інші – поволі (години та навіть тижні!). Додамо, що рівноваги полівольфраматів досліджені ще недостатньо, хоча їх одержують за реакціями, що перебігають в розчинах, розплавах або внаслідок твердофазових перетворень. В залежності від концентрації компонентів, природи середовища і температури синтезу та обмінних реакцій утворюються нормальні, кислі (ізополівольфрамати) або «основні» солі.

Таблиця 8.3 – Полімерні форми вольфрамат-іонів у водних розчинах

Позначення	Назва частинки	Хімічна формула
S_0	вольфрамат	$[WO_4]^{2-}$
S_1	паравольфрамат-А	$[W_7O_{24}]^{6-}$
S_2	паравольфрамат-Б	$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$
S_3	Ψ -метавольфрамат	Склад не визначено
S_4	Ψ' -метавольфрамат	Склад не визначено
S_5	вольфрамат- X	β-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$
S_6	метавольфрамат	α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$
S_7	вольфрамат- Y	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Вольфрамати одержують за реакціями, що перебігають в розчинах, розплавах або внаслідок твердофазових перетворень. В залежності від концентрації компонентів, природи середовища і температури синтезу та обмінних реакцій утворюються нормальні, кислі (ізополівольфрамати) або «основні» солі. Схеми реакцій:

одержання нормальних солей

$$WO_3 + M_2O \rightarrow M_2WO_4$$

$$WO_3 + M_2CO_3 \rightarrow M_2WO_4 + CO_2$$

$$M_2^{I}WO_4 + M^{II}Cl \rightarrow M^{II}WO_4 + 2M_{I}Cl$$

одержання ізополісолей

$$M_2WO_4 + H_2WO_4 \rightarrow M_2W_2O_7 + H_2O$$

одержання «основних» солей

$$2M^{II}O + WO_3 \rightarrow M_2^{II}WO_5$$

Вольфрамові бронзи є сполуками із загальною формулою M_xWO_3 (де M – лужний метал, x змінюється в межах $0 < x < 1$, але найчастіше приймає значення 0,1– 0,3). Бронзи виділено у вигляді порошків від синього до золотистого і яскраво-червоного кольору. Отримують їх відновленням паравольфраматів лужних металів сухим воднем або електролізом, при нагріванні сумішей вольфраматів лужних металів з порошком W і WO_2 у вакуумі. Бронза має металевий блиск, електропровідність, магнітні властивості. Виділені, зокрема, такі вольфрамові бронзи, як $Na_2W_2O_6$ (золотава), $Na_2W_3O_9$ (яскраво-червона) та $Na_2W_4O_{12}$ (фіолетова).

Пероксидні сполуки. Молібден утворює пероксидні сполуки декількох складів. Їх отримують дією пероксиду гідрогену на кислі розчини молібдатів. Прості пероксомолібдати мають формули $Me^IHMoO_6 \cdot H_2O$ і $M_2^IMoO_8 \cdot nH_2O$ (вибухова речовина). Ці сполуки забарвлені у жовтий та червоний колір відповідно. Вільна пероксидна кислота $H_2MoO_5 \cdot 1{,}5H_2O$ – жовтий аморфний порошок.

Утворення простих пероксисполук відбувається за схемою:

$$MoO_4^{2-} + 2H_2O_2 \rightarrow HMoO_6^- + OH^- + H_2O$$

$$MoO_4^{2-} + 4H_2O_2 \rightarrow HMoO_8^{2-} + 4H_2O$$

При значному підкисненні розчинів пероксидні сполуки руйнуються:

$$HMoO_6^- \rightarrow MoO_4^{2-} + H^+ + O_2$$

Найпростіша пероксокислота H_2WO_5 (або $WO_3 \cdot H_2O_2$) утворюється при нагріванні до кипіння вольфрамової кислоти в розчині пероксиду водню. Солі цієї кислоти погано розчиняються у воді. Пероксидні сполуки типу $M_2^IWO_8$ – лужні тетрапероксовольфрамати – отримують у вигляді жовтих кристалічних осадів з нейтральних або слаболужних розчинів вольфраматів у надлишку H_2O_2.

Комплексні сполуки. Молібден і вольфрам у всіх ступенях окиснення утворюють дуже велику кількість комплексів як з неорганічними, так і з

органічними сполуками, групами і радикалами. В одних комплексах ці елементи є центральними комплексоутворювальними атомами, в інших же вони входять до складу лігандів.

До комплексів відносять також гетерополісполуки, наприклад: 12-молібденфосфат натрію або додекамолібденфосфат натрію $Na_3[P^{V}Mo_{12}O_{40}]$, димірний калій гексавольфрамокобальтат (II) $K_8[Co_2^{II}W_{12}O_{42}]$, натрій додекамолібденоцерат (IV) $Na_8[Ce^{IV}Mo_{12}O_{42}]$.

Гетерополісполуки отримують тривалим кип'ятінням свіжоутворених осадів вольфрамової і молібденової кислот, а також розчинів їх солей з кислотою або сіллю, що містять аніон з комплексоутворювальним атомом цієї гетерополісполуки:

$$Na_2WO_4 + 11H_2WO_4 + Na_2SiO_3 + 7H_2O \rightarrow Na_4H_4[Si(W_2O_7)_6]\cdot 16H_2O$$

Молібден і вольфрам утворюють також комплексні сполуки з органічними кислотами – винною, лимонною, щавлевою $H_2[MoO_3(C_2O_4)]$.

8.7. Способи одержання

Отримання металевого молібдену і вольфраму, як і виробництво твердих сплавів, відносять до спеціальної галузі металургії, так званої «***порошкової металургії***», або ***металокераміки***. Розглянемо способи отримання металів на прикладі вольфраму.

Триоксид вольфраму відновлюють в струмені водню:

$$WO_3 + 3H_2 \leftrightarrows W + 3H_2O$$

Відновлений воднем вольфрам відрізняється високою чистотою і застосовується для виготовлення вольфрамового дроту.

Якщо металевий вольфрам призначений для виготовлення твердих сплавів на основі карбіду вольфраму, то відновлення можна вести карбоном:

$$WO_3 + 3C \leftrightarrows W + 3CO$$

8.8. Електрохімічні властивості

Наявність декількох ступенів окиснення молібдену і вольфраму зумовлює значну кількість рівноважних окисно-відновних систем, потенціали яких наведено в (табл. 8.4–8.5).

Таблиця 8.4 – Стандартні електродні потенціали у водних розчинах

Електродна система	Стандартний потенціал, В
H_2MoO_4 / MoO_2^+	+0,4
MoO_2^+ / Mo^{3+}	0
Mo^{3+} / Mo	–0,2
H_2MoO_4 / Mo	0
WO_3 / W_2O_5	–0,03
WO_3 / W	–0,09
W_2O_5 / WO_2	–0,04
WO_2 / W^{3+}	–0,15
WO_2 / W	–0,12

У хлоридних розчинах потенціали систем, утворених іонами зі ступенем окиснення +5 та +6, є більш позитивними, ніж у сульфатних, і становлять для молібдену + 0,53 В, а для вольфраму + 0,26 В. З цього витікає, що для відновлення молібдат- і вольфрамат-іонів до певного ступеня окиснення необхідно добирати не тільки відповідний відновник, а й середовище. Також необхідно враховувати, що чим електронегативнішим є відновник, тим глибше відбувається відновлення, і при цьому імовірно утворення іонів різного ступеня окиснення.

Таблиця 8.5 – Іонні рівноваги та стандартні електродні потенціали

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Молібден Іонні рівноваги	
$HMoO_4^- = MoO_4^{2-} + H^+$ $HMoO_4^- / MoO_4^{2-}$	$\lg([MoO_4^{2-}]/[HMoO_4^-]) = -6{,}00 + pH$ $pH = 6{,}00$

Продовження табл. 8.5

Електродні реакції у розчині	
+3 → +6	
$Mo^{3+} + 4H_2O = HMoO_4^- + 7H^+ + 3e$	0,390 – 0,1379 pH + + 0,0197 lg([$HMoO_4^-$]/[Mo^{3+}])
$Mo^{3+} + 4H_2O = MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	0,508 – 0,1576 pH + + 0,0197 lg([MoO_4^{2-}]/[Mo^{3+}])
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
0 → +4	
$Mo + 2H_2O = MoO_2 + 4H^+ + 4e$	–0,072 – 0,0591 pH
+4 → +6	
$MoO_2 + H_2O = MoO_3 + 2H^+ + 2e$	–0,320 – 0,0591 pH
$MoO_3 + H_2O = HMoO_4^- + H^+$	lg [$HMoO_4^-$] = –3,700 + pH
0 → +3	
$Mo = Mo^{3+} + 3e$	–0,200 + 0,0197 lg[Mo^{3+}]
0 → +6	
$Mo + 4H_2O = MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	0,154 – 0,0788 pH + 0,0098 lg[MoO_4^{2-}]
+3 → +4	
$Mo^{3+} + 2H_2O = MoO_2 + 4H^+ + e$	0,311 – 0,2364 pH – 0,0591 lg[Mo^{3+}]
+3 → +6	
$Mo^{3+} + 3H_2O = MoO_3 + 6H^+ + 3e$	0,317 – 0,1182 pH – 0,0197 lg[Mo^{3+}]
+4 → +6	
$MoO_2 + 2H_2O = HMoO_4^- + 3H^+ + 2e$	0,429 – 0,0886 pH + 0,0295 lg[$HMoO_4^-$]
$MoO_2 + 2H_2O = MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	0,606 – 0,1182 pH + 0,0295 lg[MoO_4^{2-}]

Вольфрам	
Реакції утворення оксидів та рівноваги	
0 → +4	
$W + 2H_2O = WO_2 + 4H^+ + 4e$	–0,119 – 0,0591 pH
+4 → +5	
$2WO_2 + H_2O = W_2O_5 + 2H^+ + 2e$	–0,031 – 0,0591 pH
+5 → +6	
$W_2O_5 + H_2O = 2WO_3 + 2H^+ + 2e$	–0,029 – 0,0591 pH

Закінченя табл. 8.5

$WO_3 + H_2O = WO_4^{2-} + 2H^+$	$\lg [WO_4^{2-}] = -14{,}05 + 2pH$
Гетерогенні електродні реакції **0 → +6**	
$W + 4H_2O = WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	$0{,}049 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0098 \lg[WO_4^{2-}]$
+4 → +6	
$WO_2 + 2H_2O = WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$0{,}386 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295 \lg[WO_4^{2-}]$
+5 → +6	
$W_2O_5 + 3H_2O = 2\ WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e$	$0{,}801 - 0{,}1773\ pH + 0{,}0591 \lg[WO_4^{2-}]$

8.9. Застосування

Якщо поглянути на динаміку видобування і споживання вольфраму, то піки на кривій виробництва доволі точно відповідають кульмінаційним моментам Першої і Другої світових війн, хоча і зараз цей метал є сугубо стратегічним.

Відбитком цього є запозичена з виданої ще 1954 року книги академіка А. Е. Ферсмана «Занимательная геохимия» схема, яка ілюструє перелік хімічних елементів, що знаходять застосування у військовій техніці (рис. 8.3). І вольфрам посідає там доволі значне місце – з вольфрамової сталі та інших сплавів, що містять вольфрам або його карбіди, виготовляють танкову броню, оболонки торпед і снарядів, найбільш важливі деталі літаків і двигунів.

Вольфрам – неодмінна складова кращих марок інструментальної сталі. У цілому металургія використовує майже 95 % всього вольфраму, що видобувається. Вольфрамові сплави мають багато доволі визначних властивостей – з так званого «важкого металу» (з вольфраму, нікелю і міді) виготовляють контейнери для зберігання радіоактивних речовин, захисна дія яких на 40 % вища, ніж у свинцю; сплав карбіду вольфраму з кобальтом є одним з найтвердіших матеріалів, що може частково замінити алмаз-

ний інструмент при бурінні свердловин; псевдосплави вольфраму з міддю і сріблом – матеріал для вимикачів електричного струму високої напруги; незамінність вольфраму у виробництві електроламп розжарювання пояснюється його тугоплавкістю і пластичністю – з одного кілограма металу витягують дріт завдовжки 3,5 км, якого достатньо для виготовлення 23 тис. шестидесятиватних лампочок.



Рис. 8.3. Хімічні елементи у військовій техніці

Останніми роками важливе практичне значення набули сполуки вольфраму, зокрема, фосфорно-вольфрамова гетерополікислота застосову-

ється для виробництва лаків і яскравих, стійких до дії світла фарб; розчин вольфрамату натрію надає тканинам вогнестійкості і водонепроникності, а вольфрамати лужноземельних металів і РЗЕ застосовуються при виготовленні лазерів і фарб, що світяться.

З цією ж метою застосовують і сполуки молібдену – для забарвлення у синій, червоний, жовтий, чорний та бурий кольори не тільки тканин, а й шерсті, хутра, шкіри, дерева, гуми та кераміки; природний і синтетичний молібденіт застосовують замість графіту як високотемпературне мастило.

Легування сталі всього 0,3 % молібдену збільшує її твердість в такому ж ступені, як 1 % вольфраму, що робить її придатною для виготовлення металоріжучого інструменту. Знайшли широке застосування хромомолібденові і нікельмолібденові сталі, що відрізняються високою межею пружності і в той же час піддаються обробці з високим ступенем точності, тому майже 90 % молібдену поглинає чорна металургія. Відбитком цього є і той факт, що температурна межа експлуатації титанових сплавів складає 550 – 600 °С, молібденових – 860, а титан-молібденових – 1500 °С! У хімічній промисловості молібден і солі молібденової кислоти використовують як каталізатори різноманітних процесів.

Контрольні запитання

1. Назвіть найважливіші мінерали сировинної бази молібдену і вольфраму.
2. Які способи одержання у металічному стані d^4-елементів найбільш розповсюджені?
3. Які фізичні властивості молібдену і вольфраму дозволяють розглядати їх як елементи однієї підмножини?
4. Наведіть типові реакції d^4-елементів з простими речовинами.
5. Наведіть типові реакції d^4-елементів з найважливішими реагентами.
6. Охарактризуйте бінарні сполуки d^4-елементів з гідрогеном.
7. Охарактризуйте сполуки d^4-елементів з оксигеном.
8. Охарактризуйте галогеніди d^4-елементів.

9. Охарактризуйте бінарні сполуки d^4-елементів з нітрогеном.

10. Охарактризуйте бінарні сполуки d^4-елементів з карбоном і сульфуром. Які галузі застосування цих сполук відомі?

11. Охарактризуйте солі оксигенвмісних кислот d^4-елементів.

12. Які особливості притаманні солям оксигенвмісних кислот d^4-елементів?

13. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 8.1.

14. Наведіть галузі застосування молібдену і вольфраму.

15. Охарактеризуйте корозійну поведінку молібдену і вольфраму.

16. Проаналізуйте діаграму Пурбе для системи молібден (вольфрам) – вода. Які висновки можна зробити на підставі аналізу?

Розділ 9. Хімія Tc, Re

Елементи Tc та Re відносять до VII групи періодичної системи елементів.

Реній було відкрито в 1925 р. В. та І. Ноддаками в платиновій руді та колумбітах методом рентгеноспектрального аналізу.

Технецій синтезовано штучно при бомбардуванні молібдену ядрами дейтерію або рутенію – нейтронами в 1937 р.

9.1. Розповсюдження, назви мінералів

Реній не утворює власних мінералів і, як правило, є супутником інших металів, головним чином молібдену.

Найбільш багаті ренієм молібденіти, що може бути пояснено халькофільністю ренію та близькістю радіусів чотирьохвалентних іонів ренію і молібдену (закон «діагональних рядів»).

Ваговий кларк ренію дуже низький і складає всього $1\cdot10^{-7}$, причому розподіл ренію по окремим мінералам може бути оцінено такими цифрами: $1\cdot10^{-4}$ для силікатів, ніобітів, цирконатів у гранітних пегматітах, до $20\cdot10^{-4}$ для молібденітів, до $0{,}02\cdot10^{-4}$ для інших сульфідів. Найбільшу кількість ренію, як видно з наведених даних, містять молібденіти. Вміст ренію в молібденітах різних родовищ також може суттєво різнитись, як це було визначено В. та І. Ноддаками (табл. 9.1).

9.2. Будова атома. Фізичні властивості

Технецій та реній – повні електронні аналоги з конфігурацією валентних електронів $(n-1)d^5ns^2$. Деякі відомості про ці елементи наведено у табл. 9.2.

Таблиця 9.1 – Вміст ренію в окремих родовищах

Місцезнаходження	Вміст, г/т	Місцезнаходження	Вміст, г/т
Болівія	0,05	Лір, Норвегія	2,0
Мосс, Норвегія	0,6	Драммен, Норвегія	7,5
Кнабен, Норвегія	1,4	Японія	9,8
Колорадо	1,8	Телемаркен, Норвегія	21,0

Як видно, атомні та іонні радіуси технецію і ренію близькі внаслідок лантаноїдного стиснення, що й обумовлює схожість властивостей. Для цих елементів стійким є вищий ступінь окиснення +7, а загальна тенденція полягає в тому, що зі зростанням ступеня окиснення елементів схильність до утворення аніонних комплексів зростає (збільшується кислотний характер їх бінарних сполук), а катіонних – зменшується.

Таблиця 9.2 – Головні властивості елементів

Елемент	Tc	Re
Будова зовнішнього електронного шару атома	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Відносна атомна маса	[99]	186,2
Металевий атомний радіус, нм	0,136	0,137
Радіус іона $\mathbf{E}^{7+}$, нм	0,056	0,056
Стандартна ентальпія атомізації металу при 25 °С, кДж/моль атомів	650	772,5
Густина, г/см^3	11,49	21,04
Температура плавлення, °С	2200	3190
Температура кипіння, °С	4600	5640
Питомий електричний опір при 25 °С, мкОм·м	0,175	0,190
Стандартний електродний потенціал реакції $\mathbf{E}O_4^- + 7e = \mathbf{E}$, В	0,27	–0,58

9.3. Хімічні властивості простих речовин

Технецій – сріблясто-білий метал, який на повітрі тьмяніє, радіоактивний.

У вільному стані компактний реній схожий на платину, стійкий на повітрі при кімнатній температурі. Порошкоподібний реній може спалахувати на повітрі, окиснюється до вищого оксиду Re_2O_7. При нагріванні реній реагує з киснем, галогенами, сульфуром (рис. 9.1); в порошкоподібному стані поглинає значні кількості водню.

Реній утворює сплави і сполуки з багатьма елементами. Деякі сплави мають практичне значення і тому досліджені досить детально – наприклад, сплави з вольфрамом, молібденом, нікелем, хромом, кобальтом, платиною.

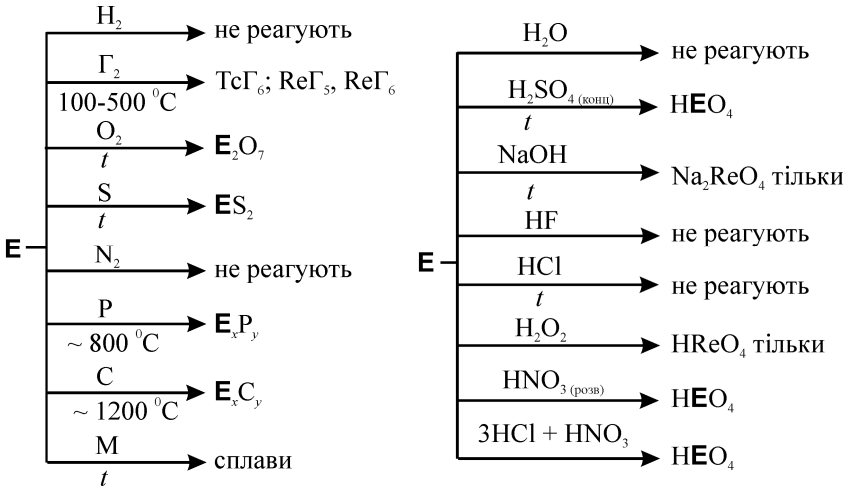


Рис. 9.1. Схеми реакцій металів з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

9.4. Бінарні сполуки

9.4.1. Сполуки з гідрогеном

Технецій та реній не утворюють сполук сталого складу з воднем, але доволі добре розчиняють його вже при відносно невисоких температурах.

9.4.2. Сполуки з оксигеном

Оксид технецію Tc_2O_7 одержують безпосереднім окисненням простої речовини. Оксид, що має жовте забарвлення, при нагріванні розкладається

$$2Tc_2O_7 \rightarrow 4TcO_2 + 3O_2$$

Tc_2O_7 виявляє кислотні властивості, розчиняється у воді з утворенням сильної технецинатної кислоти.

Оксид технецію TcO_2 – речовина коричнево-чорного кольору, не розчиняється у воді. Реагує з кислотами та гідроген пероксидом. TcO_2 можна одержати за реакцією

$$2NH_4TcO_4 \rightarrow 2TcO_2 + 4H_2O + N_2$$

Реній утворює з киснем ряд сполук, з яких найбільше значення має оксид Re_2O_7. Цей оксид жовтого кольору утворюється з металевого ренію вже при 150 °С за реакцією

$$4Re + 7O_2 \rightarrow 2Re_2O_7 + 2505 \text{ кДж}$$

Оксид дуже гігроскопічний та легко розчиняється у воді з утворенням ренієвої кислоти

$$Re_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HReO_4$$

Деякі відновники – оксид карбону, карбон, сульфур – відновлюють Re_2O_7 до нижчих оксидів; водень при 300 °С відновлює до ReO_2, а при 800 °С – до металу.

У зв'язку з леткістю та високою розчинністю оксид Re_2O_7 має велике практичне значення для технології одержання ренію.

Із нижчих оксидів ренію в чистому вигляді одержані тільки два: ReO_3 та ReO_2.

ReO_3 відомий у двох модифікаціях – червоній та синій – залежно від способу одержання, оскільки останній впливає на розмір частинок оксиду. На відміну від Re_2O_7 він не розчиняється у воді, не гігроскопічний. При нагріванні у вакуумі до 400 °С розкладається за реакцією

$$3ReO_3 \rightarrow ReO_2 + Re_2O_7$$

ReO_2 являє собою речовину сіро-чорного кольору, що утворюється при неповному відновленні Re_2O_7. Досить легко окиснюється до Re_2O_7, а воднем відновлюється до металу. При нагріванні розкладається з утворенням металу та Re_2O_7

$$7ReO_2 \rightarrow 3Re + 2Re_2O_7$$

9.4.3. Сполуки з галогенами

Галогеніди, оксогалогеніди Tc (VI) та Re (VI) – кислотні сполуки. Їм відповідають аніонні комплекси, наприклад:

ReF_6	$ReOF_4$	ReO_3
$[ReF_8]^{2-}$	$[ReOF_5]^-$	$[ReO_4]^{2-}$

Гідроліз галогенідів і оксогалогенідів Tc (VI) та Re (VI) супроводжується їх диспропорціонуванням, що перебігає дуже енергійно з утворенням $H\mathbf{E}O_4$, $\mathbf{E}O_2$ та НГ. При взаємодії $\mathbf{E}OГ_4$, $\mathbf{E}F_6$ і $\mathbf{E}Cl_6$ з лугами утворюються відповідні солі та $\mathbf{E}O_2$, наприклад:

$$3\mathbf{E}Cl_6 + 20KOH \rightarrow 2K\mathbf{E}O_4 + \mathbf{E}O_2 + 18KCl + 10H_2O$$

Флуориди. TcF_6 – речовина яскраво-жовтого кольору і, як уже зазначалось, реагує з водою та лугами.

З флуором реній утворює дві сполуки – ReF_6 та ReF_4. Першу з них – ReF_6 одержують у вигляді газу при взаємодії порошку ренію з F_2 при 125 °C. При охолодженні утворюється жовта кришталева маса. При відновленні ReF_6 воднем при температурі 200 °C утворюється ReF_4 – чорно-зелена маса, яка розчиняється у воді з розкладанням, а у фторидній кислоті утворює темно-зелений розчин. При додаванні калій фториду кристалізується сіль складу $K_2[ReF_6]$. Відомі також оксофториди $ReOF_4$ та ReO_2F_2.

Хлориди. Тетрахлорид технецію $TcCl_4$ є темно-червоною речовиною, яка гідролізується з утворенням осаду TcO_2. У хлориднокислих розчинах утворює $H_2[TcCl_6]$, а в лужних концентрованих – осад $Tc(OH)_4$.

Реній безпосередньо реагує з хлором з утворенням $ReCl_5$ та деякої кількості $ReCl_3$ (Re_2Cl_6). Гексахлорид $ReCl_6$ – чорно-коричнева речовина, яка сублімує у вакуумі без розкладання, але відщеплює хлор при нагріванні в атмосфері азоту.

$ReCl_5$ утворює в концентрованій хлоридній кислоті комплексну кислоту $H_2[ReCl_6]$

$$ReCl_5 + 2HCl \rightarrow H_2[ReCl_6] + 1/2Cl_2$$

$H_2[ReCl_6]$ утворює важкорозчинні солі з калієм та літієм. При взаємодії з водою пентахлорид гідролізується, причому відбувається диспропорціонування з утворенням чотирьох- та семивалентного ренію за схемою

$$3ReCl_5 + (8 + x)H_2O \rightarrow 2ReO_2 \cdot xH_2O + HReO_4 + 15HCl$$

Якщо пентахлорид нагріти в струмені кисню, то утворюються оксихлориди: ReO_3Cl – безбарвна рідина і $ReOCl_4$ – червоно-коричневі голки. При взаємодії з водою ReO_3Cl утворює ренатну кислоту і гідроген хлорид, а $ReOCl_4$ виділяє, крім того, чорний осад ReO_2.

Червоний $ReCl_3$, або більш точно Re_2Cl_6, легко розчиняється у воді, але швидко зазнає гідролізу; в розчині гідроген хлориду навпаки трихлорид ренію дуже стійкий – настільки, що не окиснюється при звичайній температурі навіть перманганатом. Цей факт свідчить про утворення в розчині комплексної кислоти $H[ReCl_4]$.

9.4.4. Інші сполуки (сульфіди, силіциди)

Сульфіди. Реній утворює два сульфіди Re_2S_7 та ReS_2, з яких найбільш стійким є чорний ReS_2. Він може бути одержаний як безпосередньо взаємодією металевого ренію (див. рис. 9.2), так і нагріванням Re_2S_7 у відсутності кисню. При нагріванні на повітрі ReS_2 окиснюється до Re_2S_7.

Гептасульфід ренію Re_2S_7 (чорного кольору) випадає в осад при перепусканні гідроген сульфіду через кислий розчин перренату. При нагріванні до 800 °С гептасульфід розкладається до продукту, що відповідає формулі $ReS_{2,08}$. З нейтральних розчинів перренату осад сульфіду не випадає, оскільки утворюється добре розчинна тіосіль складу $MReO_3S$. За надлишку сульфуру всі атоми кисню можуть бути заміщені на цей елемент.

При хлоруванні сульфідів ренію утворюються сполуки складу $Re_2S_3Cl_4$, $ReSCl_2$ та ін.

Силіциди. Одержують силіциди ренію при спіканні металевого ренію та силіцію у графітовому тиглі при 1000 °С. За таких умов утворюються три окремі фази складу: Re_3Si, ReSi та $ReSi_2$.

9.5. Оксигенвмісні кислоти та їх солі

Гідроген тетраоксотехнат (VII) $HTcO_4$ – червона кришталева речовина. У водних розчинах є сильною кислотою. Її похідні – пертехнати – добре розчиняються у воді, а іони TcO_4^- втрачають забарвлення. Одержують солі взаємодією відповідного оксиду з розчином лугу.

Найважливішим пертехнатом є NH_4TcO_4. Він добре розчиняється у воді, виявляє слабку окиснювальну здатність, а внаслідок радіоактивності забарвлюється у зеленовато-блакитний колір.

Реній утворює такі сполуки: реніти ReO_3^{2-}; гіпоренати ReO_3^-; ренати ReO_4^{2-}; перренати ReO_4^-.

Ренатна кислота $HReO_4$ являє собою в'язку сиропоподібну рідину. Це сильна кислота, яка розчиняє деякі метали – магній, ферум, цинк – з виділенням водню.

При дії солей калію, рубідію, цезію, талію та срібла на розчини ренатної кислоти осаджуються важкорозчинні перренати. Перренатні розчини безбарвні і більш стійкі. Найважливішою сполукою є перренат калію – найбільш розповсюджений з важкорозчинних солей, через що використовується в технології одержання ренію. Калій перренат може також бути одержаний безпосереднім сплавленням металевого ренію (порошку) з калій гідроксидом. При цьому спочатку утворюються бурі сполуки ренію (IV), потім – жовті сполуки ренію (V), зелені – ренію (VI) і, нарешті, калій перренат, причому у надлишку калій гідроксиду утворюється червона сполука K_3ReO_5. Водень відновлює перренати до ReO_2 і до металевого ренію.

9.6. Комплексні сполуки

Крім розглянутих комплексних фторидів та хлоридів, реній утворює ряд інших комплексних сполук з різними аддендами і в різному ступені

окиснення. Добре відома комплексна сполука $K_3[ReO_2(CNS)_4]$, яку одержують відновленням ренію станум хлоридом у присутності калій роданіду. Ця комплексна сполука має жовтий колір, що використовується при колориметричному визначенні ренію.

Оксид ренію ReO_2 розчиняється в оксалатній кислоті при співвідношенні 1 : 4 з утворенням коричневого розчину, який при випарюванні перетворюється на чорний порошок складу $H[Re(OH)_3C_2O_4]\cdot H_2O$ або $H_2[Re(OH)_4C_2O_4]$.

Ацидокомплексні сполуки ренію нижчих ступенів окиснення можуть бути одержані безпосереднім відновленням розчинів калій або амоній перренату воднем під тиском за реакціями

$$2NH_4ReO_4 + 12HCl + 3H_2 \rightarrow (NH_4)_2ReCl_6\downarrow_{(зел.\ крист)} + H_2ReCl_6 + 8H_2O$$

$$2(NH_4)_2ReCl_6 + 2NH_4Cl + H_2 \rightarrow 2(NH_4)_3ReCl_6\downarrow_{(жовт.\ крист)} + 2HCl$$

$$(NH_4)_2ReCl_6 + H_2 \rightarrow (NH_4)_2ReCl_4\downarrow_{(чорно\text{-}сині\ крист)} + 2HCl$$

9.7. Способи одержання

У зв'язку з тим, що реній не утворює власних мінералів, а супроводжує, головним чином, молібден, сировиною для його вилучення можуть бути лише напівпродукти та відходи молібденового або мідного виробництва.

Для одержання ренію використовують численні технології, кожна з яких пристосована для окремої сировини. Як приклад розглянемо автоклавний метод, який ґрунтується на реакції окиснення сульфідів молібдену та ренію, а продуктами є молібдатна та ренієва кислоти. Для того, щоб реакція перебігала повністю, необхідно зв'язувати надлишки кислоти, для чого використовують натрій карбонат або гідроксид. Молібден осаджують з розчинів у вигляді кальцій молібдату, а реній – у вигляді калій перренату. При осадженні кальцій молібдату відбувається регенерація лугу, тому розчин, який містить реній, після осадження молібдату знову направляють на вилуговування наступної загрузки концентрату. За рахунок такої організації процесу поступово збільшують концентрацію ренію, який одержують у вигляді калій перренату. В подальшому для виділення ренію з розчинів,

які містять не більше 30 мг/л, використовують або цементацію залізом, або іонообмінний метод.

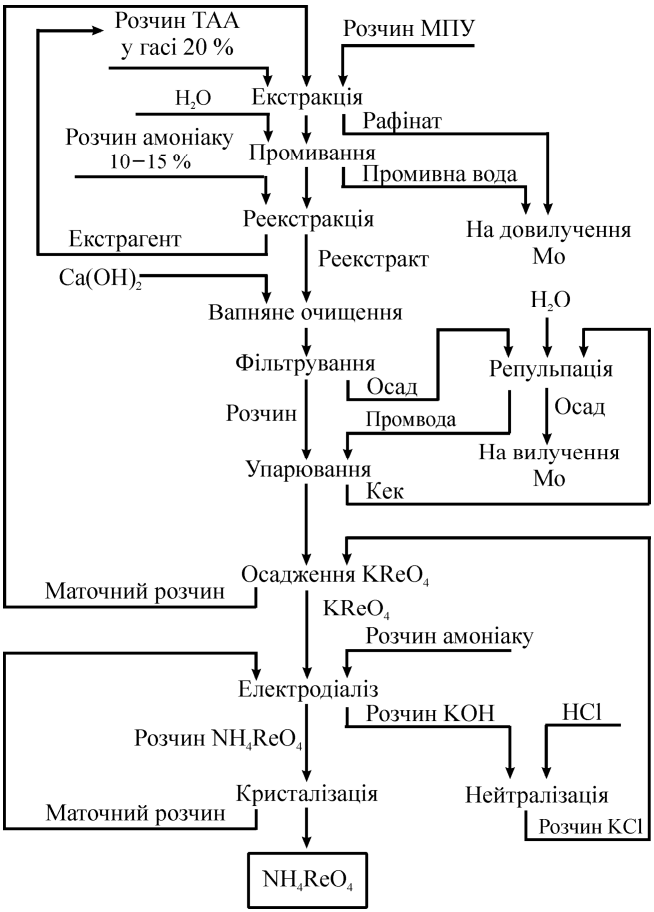


Рис. 9.2. Технологічна схема екстракційного вилучення ренію з розчинів систем мокрого пилогазовловлювання виробництва молібдену

На діючих підприємствах амоній перренат одержують із розчинів мокрого пилогазоуловлювання (МПУ), які утворюються при окисному випалі молібденвмісних концентратів. Ця технологія (рис. 9.2) передбачає такі основні переділи: рідинну екстракцію ренію амінами (зокрема, розчинами ТАА -

тетраалкіламонію), його аміачну реекстракцію, вапняне очищення аміачних розчинів від молібдену, випарювання, осадження калій перренату і його електродіалізну конверсію в амоній перренат.

Для одержання ренію високої чистоти користуються методом термічної дисоціації його хлоридів або відновлення воднем із застосуванням матеріалів для очищення від домішок. Металевий реній одержують також електролізом водних розчинів калій перренату.

9.8. Електрохімічні властивості

Хімічні властивості розглянутих металів та притаманний їм змінний ступень окиснення зумовлюють формування у водному розчині широкого кола рівноважних окисно-відновних систем, потенціали яких наведено в табл. 9.3 та табл. 9.4.

Таблиця 9.3 – Стандартні потенціали окисно-відновних систем ренію

Система	Потенціал, В
ReO_4^-/ReO_3	+0,400
ReO_4^-/ReO_2	+0,510
ReO_4^-/Re	+0,363
ReO_2/Re^{3+}	+0,200
ReO_2/Re	+0,252
Re/Re^-	–0,400

Таблиця 9.4 – Іонні рівноваги та потенціали окисно-відновних систем технецію і ренію

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал E, В
Технецій Іонні рівноваги	
$HTcO_4 = TcO_4^- + H^+$ $HTcO_4 / TcO_4^-$	$\lg([TcO_4^-]/[HTcO_4]) = 0,12 + pH$ $pH = –0,12$
Електродні реакції у розчині **+2 → +7**	

Продовження табл. 9.4

$Tc^{2+} + 4H_2O = HTcO_4 + 7H^+ + 5e$	$0{,}501 - 0{,}0827\ pH + 0{,}0118\ lg([HTcO_4]/[Tc^{2+}])$
$Tc^{2+} + 4H_2O = TcO_4^- + 8H^+ + 5e$	$0{,}500 - 0{,}0945\ pH + 0{,}0197\ lg([TcO_4^-]/[Tc^{2+}])$
Гетерогенні електродні реакції	
0 → +4	
$Tc + 2H_2O = TcO_2 + 4H^+ + 4e$	$0{,}272 - 0{,}0591\ pH$
+4 → +6	
$TcO_2 + H_2O = TcO_3 + 2H^+ + 2e$	$0{,}757 - 0{,}0591\ pH$
0 → +2	
$Tc = Tc^{2+} + 2e$	$0{,}400 + 0{,}0295\ lg[Tc^{2+}]$
0 → +7	
$Tc + 4H_2O = TcO_4^- + 8H^+ + 7e$	$0{,}472 - 0{,}0675\ pH + 0{,}0084\ lg[TcO_4^-]$
+2 → +4	
$Tc^{2+} + 2H_2O = TcO_2 + 4H^+ + 2e$	$0{,}144 - 0{,}1182\ pH - 0{,}0295\ lg[Tc^{2+}]$
+4 → +7	
$TcO_2 + 2H_2O = HTcO_4 + 3H^+ + 3e$	$0{,}740 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0197\ lg[HTcO_4]$
$TcO_2 + 2H_2O = TcO_4^- + 4H^+ + 3e$	$0{,}738 - 0{,}0788\ pH - 0{,}0197\ lg[TcO_4^-]$
+6 → +7	
$TcO_3 + H_2O = HTcO_4 + H^+ + e$	$0{,}707 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0591\ lg[HTcO_4]$
$TcO_3 + H_2O = TcO_4^- + 2H^+ + e$	$0{,}700 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0591\ lg[TcO_4^-]$

Реній Електродні реакції у розчині	
$Re^- = Re^{3+} + 4e$	$0{,}125 + 0{,}0148\ lg([Re^{3+}]/[Re^-])$
$Re^- + 4H_2O = ReO_4^{2-} + 8H^+ + 7e$	$0{,}412 - 0{,}0675\ pH + 0{,}0084\ lg([ReO_4^{2-}]/[Re^-])$
$Re^- + 4H_2O = ReO_4^- + 8H^+ + 8e$	$0{,}273 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0074\ lg([ReO_4^-]/[Re^-])$
$Re^{3+} + 4H_2O = ReO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	$0{,}795 - 0{,}1576\ pH + 0{,}0197\ lg([ReO_4^{2-}]/[Re^{3+}])$

Закінчення табл. 9.4

$Re^{3+} + 4H_2O = ReO_4^- + 8H^+ + 4e$	0,422 – 0,1182 pH + + 0,0148 lg([ReO_4^-]/[Re^{3+}])
$ReO_4^{2-} = ReO_4^- + 8H^+ + e$	–0,700 + 0,0591 lg([ReO_4^-]/[ReO_4^{2-}])
Гетерогенні електродні реакції і рівноваги	
$2Re + 3H_2O = Re_2O_3 + 6H^+ + 6e$	0,227 – 0,0591 pH
$Re_2O_3 + H_2O = 2ReO_2 + 2H^+ + 6e$	0,375 – 0,0591 pH
$ReO_2 + H_2O = ReO_3 + 2H^+ + 2e$	0,399 – 0,0591 pH
$2Re^{3+} + 3H_2O = Re_2O_3 + 6H^+$	lg[Re^{3+}] = –3,69 – 3pH
$Re^- = Re + e$	–0,400 – 0,0591 lg[Re^-]
$2Re^- + 3H_2O = Re_2O_3 + 6H^+ + 8e$	0,070 – 0,0443 pH – 0,0148 lg[Re^-]
$Re = Re^{3+} + 3e$	0,300 + 0,0197 lg[Re^{3+}]
$Re + 4H_2O = ReO_4^- + 8H^+ + 7e$	0,369 – 0,0675 pH – 0,0084 lg[ReO_4^-]
$Re^{3+} + 2H_2O = ReO_2 + 4H^+ + e$	0,157 – 0,2364 pH – 0,0591 lg[Re^{3+}]
$Re^{3+} + 3H_2O = ReO_3 + 6H^+ + 3e$	0,318 – 0,1182 pH – 0,0197 lg[Re^{3+}]
$Re_2O_3 + 5H_2O = 2\,ReO_4^- + 10H^+ + 8e$	0,476 – 0,0739 pH + 0,0148 lg[ReO_4^-]
$ReO_2 + 2H_2O = ReO_4^- + 4H^+ + 3e$	0,510 – 0,0788 pH + 0,0197 lg[ReO_4^-]
$ReO_3 + H_2O = ReO_4^- + 2H^+ + e$	0,732 – 0,1182 pH + 0,0591 lg[ReO_4^-]

Існування негативного однозарядного іону ренію було експериментально встановлено з використанням полярографічного методу при дослідженні закономірностей ступінчастого окиснення ренію.

Відновлення перренат-іону на крапельному ртутному електроді перебігає ступінчасто. Складність процесу відновлення перренату пов'язана також з тим, що він є кисневмісним аніоном, відновлення якого потребує, очевидно, участі іонів гідрогену. Таким чином, іони H^+ повинен бути в надлишку, аби забезпечувати відновлення перренату та виділятись на катоді «даремно», не беручи участі у відновленні перренату. Цей факт легко пояснюється низькою перенапругою виділення водню на ренії, або іншими словами – високою каталітичною активністю у реакціях за участю гідрогену, тому при електролітичному відновленні ренію ніколи не вдається одержати високий вихід за струмом.

9.9. Застосування

Існує декілька сфер застосування сполук і металевого ренію, обумовлених його фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями, зокрема високим хімічним опором до руйнування при підвищених температурах та низькою перенапругою виділення водню.

Традиційним є застосування металевого ренію і деяких його сполук для виготовлення каталізаторів до широкого спектру технологічних процесів у хімічній і нафтохімічній галузях – дегідрогенізації та гідрогенізації, алкілування та деалкілування, окиснення і багатьох інших. Але найбільш вагомим з них є, безумовно, процес крекінгу нафти на ренійвмісних каталізаторах, застосування яких дозволяє на 50 % підвищити продуктивність обладнання та вихід легких бензинових фракцій, суттєво збільшити термін дії каталізаторів при зменшенні вартості (за рахунок заміни ренієм більшої частини вмісту платини). Сучасним прикладом застосування платиново-ренієвих каталітичних матеріалів є їхнє використання для каталітичного очищення газових викидів двигунів внутрішнього згоряння на авто- і залізничному транспорті.

Виключно висока жароміцність і жаротривкість сплавів ренію зумовила їх застосування у авіаційній та аерокосмічній галузях для виготовлення різноманітних сопел реактивних і турбореактивних двигунів, лопаток газових турбін, пружинних контактів та ін. Висока термостабільність таких сплавів зумовила їх використання у виробництві контактних елементів для розмикання в умовах утворення електричної дуги у пристроях електротехніки, в електровакуумних приладах, регуляторах напруги і плівкових резисторах, термопар для високотемпературних вимірювань. Наприклад, термопару «сплав ренію-вольфрам» можна застосовувати для вимірювань температури до 2600 °С.

Контрольні запитання

1. Які способи одержання у металічному стані d^5-елементів найбільш розповсюджені?

2. Які фізичні властивості технецію і ренію дозволяють розглядати їх як елементи однієї підмножини?

3. Наведіть типові реакції d^5-елементів з простими речовинами.

4. Наведіть типові реакції d^5-елементів з найважливішими реагентами.

5. Охарактеризуйте бінарні сполуки d^5-елементів з гідрогеном.

6. Охарактеризуйте бінарні сполуки d^5-елементів з оксигеном.

7. Охарактеризуйте галогеніди d^5-елементів.

8. Охарактеризуйте бінарні сполуки d^5-елементів з сульфуром.

9. Охарактеризуйте солі оксигенвмісних кислот d^5-елементів.

10. Які особливості мають солі оксигенвмісних кислот d^5-елементів?

11. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 9.2.

12. Наведіть галузі застосування технецію і ренію.

13. Опишіть електрохімічні властивості технецію і ренію.

14. Проаналізуйте діаграму Пурбе для системи реній–вода. Які висновки можна зробити на підставі аналізу?

Розділ 10. Хімія Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

Історія шести елементів, які розглядаються у цьому розділі, почалася з вивчення лише одного з них – ***платини***. Інші елементи були відкриті як домішки до платини і не набули такого промислового значення, як сама платина. Тому не дивно, що за вказаними елементами закріпилась загальна назва платинових металів або платинідів. Власне платина була відкрита у 1750 р. англійським хіміком Уотсоном. Її назва з'явилася завдяки зовнішній схожості з добре відомим металом (лат. Platinum – подібний до срібла). ***Рутеній*** був відкритий (останнім з платинідів) у 1844 р. професором Казанського університету Карлом Клауссом при вивченні уральської самородної платини і отримав свою назву на честь Росії (лат. Ruthenia). Назва відкритого Волластоном (1805) ***родію*** пов'язана з рожевим (грец. родон) кольором сполуки, отриманої з південноамериканської платини після відділення Pt і Pd. Одночасно з родієм Волластоном був отриманий ***паладій***, який одержав назву на честь щойно (1802) відкритого астероїду в сонячній системі (Палада – богиня мудрості у грецькій міфології). Інші два платиніди – Os і Ir – були відкриті англійцем Теннантом у 1804 році при роботі з нерозчинним у суміші $HNO_3 + HCl$ осадом, що фактично містив сплав ***осмія*** з ***іридієм***. Свою назву Os отримав через специфічний запах (грец. осме – запах) вищого оксиду елемента, а Ir – через розмаїття кольорів окрасу сполук цього елемента (грец. іридіс – веселка).

10.1. Розповсюдження елементів у природі

Досить низька розповсюдженість у природі рутенію, родію, паладію, осмію, іридію та платини і її нерівномірність ускладнюють оцінку їх середнього вмісту в земній корі. Найбільш поширені з цих металів – платина та

паладій – мають вміст близько $3 \cdot 10^{-5}$ і $1 \cdot 10^{-5}$ % відповідно. Найменший вміст у земній корі осмію. У природі всі перелічені метали зустрічаються разом, але не утворюють значних скупчень. Найбільше промислове значення мають сульфіди та пніктогеніди платинових металів у вигляді домішок до сульфідних руд нікола, купруму та феруму. Але зустрічаються і самородні платина, а також осмістий іридій у вигляді ***нев'янскиту*** (переважає іридій) та ***сисертскиту*** (переважає осмій). Разом із самородною платиною знаходять паладій, іридісту платину та платинистий іридій. Крім зазначених мінералів, промислове значення мають ***арсенопаладіт***, ***фрудит***, ***майченерит*** і ряд інших мінералів, що належать до бісмутидів, антимонідів, арсенідів і халькогенідів платини та паладію.

Платинові метали переважно знаходяться у родовищах двох типів. Перші містять ультраосновні породи (Урал, Аляска, Південна Африка, Колумбія), а другі – основні породи з великим вмістом сульфідів. Останній тип родовищ у теперішній час має найбільше значення.

У родовищах першого типу переважають Pt, Ir і Os. Крім перелічених мінералів, тут зустрічаються поліксен і фероплатина. Саморідна платина родовищ уральського типу містить до 80 % платини, до 10 % осмію та іридію, а також домішки інших платинідів.

У родовищах другого типу переважають сполуки платинових металів з елементами V A підгрупи – As, Sb і Bi. Для цих руд характерне переважання легких платинідів над важкими, а також присутність Ag і Au. Найважливішими мінералами родовищ другого типу є ***куперит***, ***сперрилiт***, ***лаурит***, ***бреггит*** та ***стибіопаладінит***, склад яких наведено у табл. 10.1.

10.2. Будова атома

Платинові метали належать до VIII-B підгрупи Періодичної системи, яка є унікальною за кількістю своїх елементів (9). Іншою особливістю цієї групи є те, що майже всі її елементи не досягають у сполуках вищого ступеня окиснення. Загальновизнаним є розподілення платинових металів на три родини: діади Ru–Os, Rh–Ir, Pd–Pt.

Таблиця 10.1 – Вміст платинових металів у мінералах основних родовищ

Мінерал	Вміст, %					
	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Ферроплатина	–	–	–	до 4,5	до 0,5	71–79
Поліскен	–	–	–	до 7,0	до 0,5	80–88
Паладіста платина	–	–	–	–	7–40	55–91
Сисертскит	–	68	4–5	17	–	до 0,2
Нев'янскит	–	21–50	до 7,7	47–77	–	до 5,5
Сперриліт	–		–	–	–	52–56
Лаурит	65–67	до 3	–	–	–	–
Куперит	–	–	–	–	до 0,4	80–83
Бреггит	–	–	–	–	18–21	58–59
Pt, Pd, Sn	–	–	–	2,5	28	50
Звягинцевит	–	–	–	–	55	7,5
$(PdAu)_3Pb$	–	–	–	–	56	–
Станнопаладіт	–	–	–	–	40–45	15–20
Висоцкит	–	–	–	–	59,5	4,8

Електронна будова атомів платинідів відрізняється різноманіттям внаслідок можливості проскоку електрона. Тільки у осмію та іридію спостерігається нормальна послідовність заповнення електронних підрівнів, тоді як у Pt стабільна конфігурація $4d^9 5s^2$, а у Pd – $4d^{10} 5s^0$. Останні дві конфігурації є винятковими у Періодичній системі. У цілому для елементів характерні ступені окиснення від 0 до +8 (весь спектр ступенів окиснення проявляють лише Ru і Os), але найбільш характерними є ступені окиснення, виділені курсивом у табл. 10.2.

Схожість характерних ступенів окиснення є аргументом на користь розподілу шести елементів за трьома діадами. Слід зазначити, що перша діада близька за властивостями до елементів VII-B підгрупи, а третя діада – до елементів I-B підгрупи.

Елементи VIII-B підгрупи є найкращими комплексоутворювачами у Періодичній системі: практично у будь-яких водних розчинах з будь-якими аніонами ці елементи утворюють комплексні сполуки.

Таблиця 10.2 – Фізичні характеристики платинідів

Характеристика	Елемент					
	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Електронна конфігурація	$4d^7 5s^1$	$5d^6 6s^2$	$4d^8 5s^1$	$5d^7 6s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^9 6s^1$
Ступені окиснення	+2, ***+3***, ***+4***, +5, ***+6***, ***+7***, ***+8***	+2, +3, +4, +5, ***+6***, ***+7***, ***+8***	+1, +2, ***+3***, +4, +5, +6	+2, ***+3***, ***+4***, +5, +6	+1, ***+2***, +4	***+2***, +3, ***+4***, +5, +6
Густина, г/см^3	12,45	22,61	12,41	22,50	12,02	21,45
$t_{пл}$, °С	2310	3050	1960	2443	1552	1769
Атомна маса	101,07	190,20	102,91	192,20	106,40	195,09
Ефективний атомний радіус, Å	1,339	1,353	1,345	1,357	1,375	1,387

10.3. Фізичні властивості

Фізичні властивості платинідів дуже схожі. Це – важкоплавкі та важколеткі метали світло-сірого кольору різних відтінків. Однак при прожарюванні на повітрі рутеній поступово, а осмій швидко переходять у газоподібний стан завдяки утворенню летких тетраоксидів. За густиною платинові метали поділяються на легкі (Ru, Rh, Pd) і важкі (Os, Ir, Pt). Осмій взагалі є найважчим відомим металом. Усі метали, за винятком Pd і Pt, дуже тверді та крихкі; платина у гарячому стані піддається прокатці та зварюванню, а пластичний паладій найлегше обробляється механічно серед усіх платинідів.

При дії відновників на розчини солей платинідів метали можуть бути отримані у вигляді так званої «черні», яка має високий ступінь дисперсності.

Характерною рисою платинідів є здатність абсорбувати (особливо у дрібнодисперсному стані) деякі гази, в першу чергу водень і кисень. Найбільша схильність до абсорбції водню властива паладію: 1 об'єм паладію за кімнатної температури може поглинути до 900 об'ємів водню. У той же час платина доволі сильно поглинає кисень: 1 об'єм платинової черні утримує 100 об'ємів кисню. Такі властивості зумовлюють використання

платинових металів (Pd, Pt, Ru) як каталізаторів у реакціях гідрогенізації та окиснення. Осмій використовують набагато рідше, тому що такий каталізатор легко отруюється.

10.4. Хімічні властивості простих речовин

Різниця між діадами платинідів спостерігається також і по відношенню до O_2: Ru і Os легко окиснюються при нагріванні, друга діада – лише у жорстких умовах, а паладій і платина з киснем практично не взаємодіють через термічну нестійкість їх оксидів. Платиніди стійкі по відношенню до інших неметалів за низьких температур, а при нагріванні легше за все утворюються галогеніди та халькогеніди. Карбон розчиняється у платинових металах при високій температурі, що робить їх крихкими, тому при роботі з платиновим посудом слід уникати контакту з речовинами, що вивільняють карбон при розкладанні (жовте полум'я пальника). Реакції платинових металів з деякими простими речовинами та з деякими важливими реагентами узагальнено в схемі на рис. 10.1.

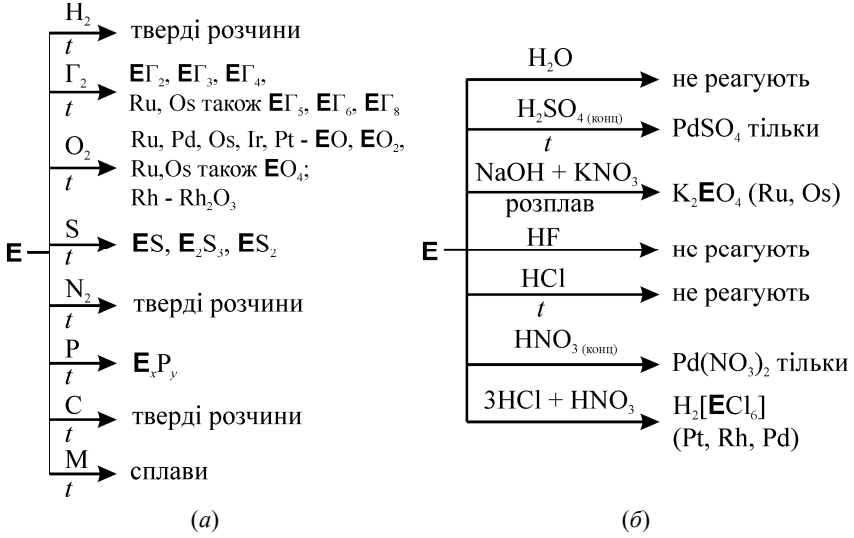


Рис. 10.1. Схеми реакцій платинідів з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

За хімічною поведінкою платиніди – благородні метали, що мають позитивні значення стандартного електродного потенціалу. Тому в кислотах-неокисниках усі платинові метали нерозчинні, в концентрованій нітратній кислоті розчиняється лише паладій, а у суміші $HNO_{3\,(конц.)} + HCl_{(конц)}$ – платина, паладій та родій

$$Pd + 4HNO_{3\,(конц)} \rightarrow Pd(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$3Pt + 4HNO_{3\,(конц)} + 18HCl_{(конц)} \rightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O \quad (10.1)$$

Навпаки, стійкість до розтоплених лугів у присутності окисника (O_2, Na_2O_2, KClO) невелика, особливо у рутенію і осмію

$$Os + 3KClO + 2KOH_{(конц.,\,гор)} + H_2O \rightarrow K_2[OsO_2(OH)_4] + 3KCl$$

Усі платинові метали розчиняються у хлоридній кислоті в присутності окисників, наприклад Cl_2. Родій у порошкоподібному стані розчиняється в концентрованій H_2SO_4; розчинний сульфат родію утворюється також при сплавленні з гідросульфатами лужних металів

$$2Rh + 12KHSO_4 \xrightarrow{t=700\,^\circ C} 2K_3[Rh(SO_4)_3] + 3SO_2 + 6H_2O + 3K_2SO_4$$

Цю властивість родію використовують для його кількісного розчинення та відокремлення від іридію та платини.

Таблиця 10.3 – Основні реагенти, що використовують для розчинення платинідів

Метал	Кращий розчинник
Ru	Лужний розтоп у присутності окисника ($NaClO$, Na_2O_2)
Os	Лужний розтоп у присутності окисника ($NaClO$, Na_2O_2)
Rh	Суміш $HCl_{(конц)}$ + $NaClO_3$ при 125 – 150°C
Ir	Суміш $HCl_{(конц)}$ + $NaClO_3$ при 125 – 150°C
Pd	$HNO_{3(конц)}$, $HCl_{(конц)}$ + Cl_2
Pt	$HNO_{3(конц)}$ + $HCl_{(конц)}$, $HCl_{(конц)}$ + Cl_2

Отримати особливо чисті розчини солей металів, які не взаємодіють з кислотами, можна за допомогою поляризації постійним або змінним струмом. Найчастіше цим методом користуються для розчинення родію, іри-

дію та рутенію. При цьому як електроліти застосовують хлоридну, нітратну, сульфатну та деякі інші кислоти, а також розчин лугу.

10.5. Бінарні сполуки

10.5.1. Сполуки з оксигеном

Усі платинові метали при прожарюванні у кисні утворюють оксиди, що є стійкими у певних інтервалах температур. Найбільш стабільні оксиди дають платиніди у таких ступенях окиснення: Ru і Os – +4, +8; Rh – +3, Ir – +4; Pd – +2; Pt – +4. Відомі також змішані оксиди, наприклад $BaRuO_3$, а також платинові та паладієві «бронзи», тобто сполуки складу $M_xPt_3O_4$ ($x = 0 - 1$). Подібні змішані оксиди використовуються для виготовлення електродів у паливних елементах $H_2 - O_2$ та деяких інших виробництвах.

Найбільш стабільний оксид рутенію RuO_2 можна отримати синтезом з елементів при 500 °C; при високій температурі (700 °C) утворюється суміш RuO_2 і RuO_4, з якої можна відігнати чистий RuO_4. Іншим та більш придатним шляхом отримання RuO_4 є окиснення рутенатів (+6) хлором

$$Na_2RuO_4 + Cl_2 \rightarrow RuO_4 + 2NaCl$$

Відповідні оксиди осмію отримують так:

$$Os + 2O_2 \xrightarrow{t=400\ ^\circ C} OsO_4$$

$$OsO_4 + Os \xrightarrow{t=150\ ^\circ C} 2OsO_2$$

Відмінність властивостей RuO_2 і OsO_2 виявляється при нагріванні: RuO_2 розкладається на елементи, а OsO_2 – диспропорціонує

$$RuO_2 \rightarrow Ru + O_2$$

$$2OsO_2 \rightarrow Os + OsO_4$$

У цілому для діоксидів характерні окисні властивості

$$2RuO_2 + 8HCl_{(конц)} \rightarrow 2RuCl_3 + Cl_2 + 4H_2O,$$

але за окисною активністю вони значно поступаються тетраоксидам, які є досить сильними окисниками

$$OsO_4 + KNO_{2(розв)} + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2[OsO_2(OH)_4] + KNO_3$$

OsO_4 використовують як окисник в органічній хімії.

Оксиди RuO_2 і OsO_2 мають амфотерний характер, але вони не розчиняються у воді. Відповідні похідні, наприклад гідроксиди, отримують з галогенідів

$$\mathbf{E}Cl_4 + nH_2O \rightarrow \mathbf{E}O_2 \cdot mH_2O + 4HCl$$

Таблиця 10.4 – Деякі фізико-хімічні характеристики основних оксидів платинідів

Характеристика	RuO_2	OsO_4	Rh_2O_3	IrO_2	PdO
ΔH_f°, кДж/моль	–305	–394	–343	–274	–85,4
$\rho_{300\,К}$, Ом·см	$4 \cdot 10^{-5}$	–	$\sim 10^2$	$6 \cdot 10^{-5}$	10^2

За питомим опором RuO_2 наближається до металів (табл. 10.3), а його стійкість до окиснення перевищує стійкість металів. Це робить RuO_2 цінним матеріалом для анодів, на яких утворюються O_2 і Cl_2. При цьому виділення O_2 на такому аноді має найвищу перенапругу, а виділення хлору проходить поблизу оборотного потенціалу хлору.

RuO_4 і OsO_4 взаємодіють тільки з лугами, але при цьому поводять себе по-різному. RuO_4 відновлюється до RuO_4^{2-}, а OsO_4 збільшує координаційне число без зміни ступеня окиснення

$$2RuO_4 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2RuO_4 + O_2 + 2H_2O$$

$$OsO_4 + 2KOH \rightarrow K_2[OsO_4(OH)_2]$$

Rh_2O_3 одержують синтезом з елементів при 600 °С, а вже при 800 °С він розкладається. Окисні властивості цього оксиду переважають над відновними

$$Rh_2O_3 + Na[Sn(OH)_3] + NaOH_{(конц)} + 3H_2O \rightarrow 2Rh(OH)_2 + Na_2[Sn(OH)_6] + 4H_2O$$

$$Rh_2O_3 + 4NaOH_{(конц)} + 3NaClO \rightarrow 2Na_2RhO_4 + 3NaCl + 2H_2O$$

Родій (III) оксид є амфотерним, але в нього переважають основні властивості

$$Rh_2O_3 + 12HCl_{(конц)} \rightarrow 2H_3[RhCl_6] + 3H_2O$$

$$Rh_2O_3 + Li_2O \xrightarrow{t=900\,^\circ C} 2LiRhO_2$$

Іридій утворює діоксид при прожарюванні на повітрі порошку Ir при 600 °С, або спіканні компактного металу з BaO_2 при 800 °С

$$Ir + 2BaO_2 \rightarrow IrO_2 + 2BaO$$

Іридій діоксид проявляє окисні властивості; вищі ступені окиснення досягаються через інші похідні Ir (+4)

$$IrO_2 + 2H_2 \xrightarrow{t=500\,^\circ C} Ir + 2H_2O$$

IrO_2 – амфотерний оксид з більш вираженими кислотними властивостями. Так, реакція з оксидами металів дає численні похідні типу M_2IrO_3 (М – лужний метал), а також $Na_4Ir_3O_8$, $Ba_7Ir_6O_{19}$ та інші. Кислоти розчиняють IrO_2 лише завдяки комплексоутворенню

$$IrO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[IrCl_6] + 2H_2O.$$

PdO отримують прожарюванням подрібненого металу в атмосфері O_2. Він проявляє амфотерні властивості, хоча основна функція домінує

$$PdO + 4HBr_{(конц)} \rightarrow H_2[PdBr_4] + H_2O$$

$$PdO + K_2O \xrightarrow{t=600\,^\circ C} K_2PdO_2$$

Оксиди платини виділити у чистому вигляді практично не вдається, адже синтез, наприклад PtO_2, проходить при 400 °С під тиском O_2. Але вже при 420 °С починається розкладання оксиду на елементи.

10.5.2. Сполуки з галогенами

З огляду на низьку стабільність оксидів платинідів їх галогеніди набувають особливого значення як характеристичні сполуки.

Відомі усі фториди платинових металів складу EF_3, EF_4, EF_5, EF_6, а також RuF_8 і OsF_8. Виняток становить паладій, для якого високі ступені окиснення не характерні; він утворює лише PdF_2, PdF_3 і PdF_4. Вже у хлоридах вищий ступінь окиснення платинідів складає +4, за винятком паладію ($PdCl_2$).

Усі гексафториди є дуже реакційноздатними і корозійно активними речовинами, особливо PtF_6. Вони розкладаються при незначному нагріванні або УФ опромінюванні; при наявності відновників гексафториди платинідів виступають як дуже сильні окисники. Так за допомогою PtF_6 можна окиснити навіть кисень

$$O_2 + PtF_6 \rightarrow O_2[PtF_6]$$

Іншим важливим галогенідом є $PdCl_2$, який є неорганічним полімером, тобто побудований у вигляді нескінченного ланцюга. $PdCl_2$ використовують для відокремлення паладію від інших платинідів, оскільки лише цей галогенід при нагріванні відновлюється етеном чи метановою кислотою до металу

$$PdCl_2 + HCOOH \xrightarrow{t=50-70\,^\circ C} Pd\downarrow_{(чернь)} + 2HCl + CO_2.$$

Крім того, $PdCl_2$ використовується для аналізу газових сумішей на присутність CO

$$PdCl_2 + H_2O + CO \rightarrow Pd\downarrow + 2HCl + CO_2$$

реакція відбувається кількісно вже за кімнатної температури.

Велике значення для технології платинових металів мають хлориди, які легко утворюють комплекси у розчинах хлоридної кислоти. Наприклад

$$PdCl_2 + 2HCl_{(конц)} \rightarrow H_2[PdCl_4]$$

Найбільш важливі хлориди та умови їх отримання наведено у табл. 10.4.

10.5.3. Сполуки з сульфуром

Утворення сульфідів властиве всім платиновим металам. Їх можна одержати синтезом з елементів або осадженням із розчинів комплексних сполук (завдяки низьким значенням добутку розчинності)

$$Pt + S \xrightarrow{t=200\,^\circ C} PtS$$

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2H_2S_{(насич)} \rightarrow PtS_2\downarrow + 4HCl + 2NH_4Cl$$

Таблиця 10.5 – Умови утворення деяких хлоридів платинідів

Метал	Найважливіший хлорид	Температура, °С	ΔH_f°, кДж/моль
Ru	$RuCl_3$	500 – 850	–196
Os	$OsCl_4$	600	–158
Rh	$RhCl_3$	400 – 600	–167
Ir	$IrCl_3$	600	–199
Pd	$PdCl_2$	300	–163
Pt	$PtCl_2$ $PtCl_4$	500 300	–93 –164

Діади елементів різняться здатністю утворювати сульфіди. Рутеній і осмій, що утворюють найбільш стійкі оксиди, мають найнижчу серед платинідів спорідненість до сульфуру. Навпаки, паладій і платина, оксиди яких найменш стійкі, відрізняються підвищеною спорідненістю до сульфуру, а у елементів другої діади – Rh та Ir – здатність утворювати сульфіди й оксиди приблизно однакова. На відміну від інших платинідів, іридій не осаджується з нітратних (III) комплексів у вигляді сульфіду, що використовують для його відділення від Rh, Pt та Pd

$$2Na_3[Rh(NO_2)_6] + 3Na_2S \rightarrow Rh_2S_3\downarrow + 12NaNO_2$$

$$Na_3[Ir(NO_2)_6] + Na_2S \neq$$

Сульфіди є нерозчинними у кислотах-неокисниках, але розчиняються у нітратній кислоті або суміші $HNO_{3\,(конц)} + HCl_{(конц)}$. Деякі з них мають напівпровідникові властивості.

Використання сульфідів у хімічному аналізі є досить обмеженим через їх здатність при осадженні утворювати колоїдні розчини, а також змінний склад, що залежить від умов отримання.

10.5.4. Інші бінарні сполуки

Усі платинові метали утворюють складні системи з неметалічними та напівметалічними елементами типу Se, Te, P, As, Bi, Sn і Pb. Серед цих елементів відсутні B, C і N, адже вони належать до другого періоду і не

мають *d* орбіталей на валентному рівні. Ці вакантні орбіталі неметалічних елементів третього і наступних періодів відіграють важливу роль при додатковому π-зв'язуванні у сполуках саме з *d* елементами, які мають на відповідних орбіталях електрони.

Крім сполук певного стехіометричного складу, існують також фази змінного складу, що можуть бути стійкими при різних температурах. Існує багато обмежених твердих розчинів з участю платинідів, причому вони утворюються не лише з іншими *d* металами, але й з неметалами, включаючи карбон. Найнижча розчинність спостерігається для *s* і *p* металів, особливо для металів II А підгрупи.

10.6. Гідроксиди

При взаємодії розчинів лугів і галогенідів або нітратів платинових металів у осад випадають гідратовані оксиди, які майже неможливо отримати у чистому вигляді; крім того, вони легко переходять у колоїдний стан

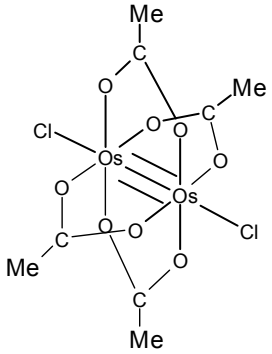
$$IrCl_4 + 4NaOH_{(розв)} + (n-2)H_2O \rightarrow IrO_2{\downarrow}\cdot nH_2O + 4NaCl$$

З урахуванням цього подібні сполуки не мають особливого значення для технології одержання платинових металів.

10.7. Комплексні сполуки

Як уже зазначалось, платинові метали є найкращими комплексоутворювачами у Періодичній системі; якщо їхніх «простих» сполук нараховуються сотні, то кількість комплексних сягає десятків тисяч. Це можна пояснити рядом чинників. Комплексоутворення сприяє стабілізації ступенів окиснення (а їх у платинових металів більше, ніж в інших), які є малохарактерними для хімії відповідного елемента або взагалі не зустрічаються у його «простих» сполуках. З іншого боку, починаючи з другої половини XX сторіччя інтенсивно розвивається металоорганічна хімія, комплексоутворювачами в якій виступають саме платинові метали, а лігандами – найрізноманітніші органічні молекули.

Найпоширенішими координаційними числами у комплексах платинідів є 4 (тетраедр, квадрат) та 6 (октаедр), причому квадратна координація характерна, в першу чергу, для паладію і (частково) платини. Названі координаційні числа зустрічаються як у одноядерних комплексах типу $[RhCl_6]^{3-}$, так і в багатоядерних ($[Ru_2(OH)_4Cl_6]^{2-}$), а також кластерних сполуках, де існують безпосередні хімічні зв'язки метал-метал. Прикладом кластерної сполуки, в якій КЧ(Os) = 6, є дихлоротетраацетатосмій $[Os_2(CH_3COO)_4Cl_2]$:



Наявність змішаних комплексів ускладнює опис рівноваг, що встановлюються у розчинах, як це видно із наступних даних

$$[RhCl_6]^{3-} + H_2O \rightarrow [RhCl_5(H_2O)]^{3-} + Cl^- \text{ (секунди)}$$

$$[RhCl(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightarrow [Rh(H_2O)_6]^{3+} + Cl^- \text{ (рік)}$$

Комплекси складу $[MA_2B_2]$ (A, B – ліганди) будуть мати цис- і транс-ізомери у випадку квадратної координації, що вносить особливості у координаційну хімію паладію і платини. Октаедричні комплекси $[MA_2B_4]$ також існують у вигляді цис- і транс-ізомерів, властивості яких можуть суттєво відрізнятися. Так, наприклад, транс-$[RuCl_4L_2]^-$ (де L = імідазол) має протипухлинну дію, на відміну від цис-ізомеру.

Найбільше значення для технології платинідів мають їх галогенідні комплекси, адже електролітичне виділення цих металів пов'язане з окисно-відновними процесами, що відбуваються у першу чергу в хлоридних, сульфатних та змішаних електролітах (табл. 10.5).

Таблиця 10.6 – Форми знаходження платинових металів у найважливіших електролітах

Метал	Розчин		
	сульфатний	сульфатно-хлоридний	хлоридний
Ru	склад точно не визначений	$[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$, $[Ru_2(OH)_4Cl_6]^{2-}$	$[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$, $[Ru_2(OH)_4Cl_6]^{2-}$
Os	$[Os(OH)_2(SO_4)_2]^{2-}$	$[Os(H_2O)Cl_5]^{2-}$	$[Os(H_2O)Cl_5]^{2-}$
Rh	$[Rh_2(SO_4)_4(H_2O)_n]^{2-}$	$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[Rh(H_2O)Cl_4]$	$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[RhCl_6]^{3-}$
Ir	$[Ir_2(SO_4)_4]^{2-}$	$[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$	$[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$
Pd	Pd^{2+}	$[PdCl_4]^{2-}$	$[PdCl_4]^{2-}$
Pt	$[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$	$[PtCl_4]^{2-}$	$[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$

Сполуки на основі $[PdCl_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$ і $[PtCl_6]^{2-}$ використовуються як вихідні для отримання інших комплексів паладію та платини, оскільки вони легко утворюються при дії на метал суміші HNO_3 + HCl. Хімічні перетворення, що характерні для однієї з найпоширеніших солей родію – $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, наведено на рис. 10.2.

Певне значення для хімії рутенію, а також інших платинових металів мають комплекси з амоніаком. Так, історично першою сполукою, в якій лігандами виступали молекули N_2, була $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, що утворюється вже за стандартних умов. Дослідження подібних сполук є перспективним напрямком технології з огляду на проблему «зв'язаного нітрогену», адже на сучасному етапі перевести N_2 у сполуки вдається лише у доволі жорстких умовах. Приклад перетворень нітрогенвмісних комплексів рутенію наведено на рис. 10.3.

Одними з найстійкіших комплексів платинових металів є ціанидні, але вони не знаходять широкого використання у технології одержання цих металів з огляду на існування більш простих та екологічно безпечних шляхів перетворення сполук платинідів.

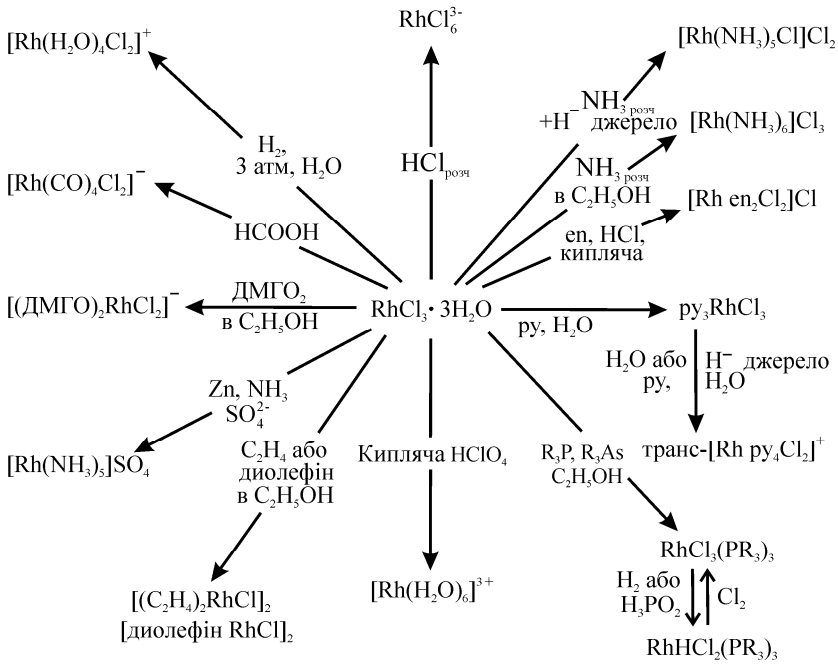


Рис. 10.2. Деякі реакції за участю родій (III) хлориду

10.8. Способи одержання

Досить чисті платинові метали отримують термічним розкладанням комплексних сполук: майже всі комплексні та бінарні сполуки цих металів розкладаються вище за 200 °С з утворенням металу. Розділення платинідів є складним технологічним процесом через схожість хімічної поведінки металів і базується на різниці у таких властивостях, як розчинність та летність. Однак серед багатьох стадій розділення однією з найважливіших є розчинення суміші металів у суміші $HNO_{3\,(конц)} + HCl_{(конц)}$. При цьому Pt, Pd, Rh переходять у розчин (10.1), а інші метали залишаються у важкорозчинній частині. Платину можна осадити у вигляді малорозчинного амоній гексахлороплатинату (IV), який далі розкладається при 300 °С:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \rightarrow Pt + 2NH_4Cl + 2Cl_2$$

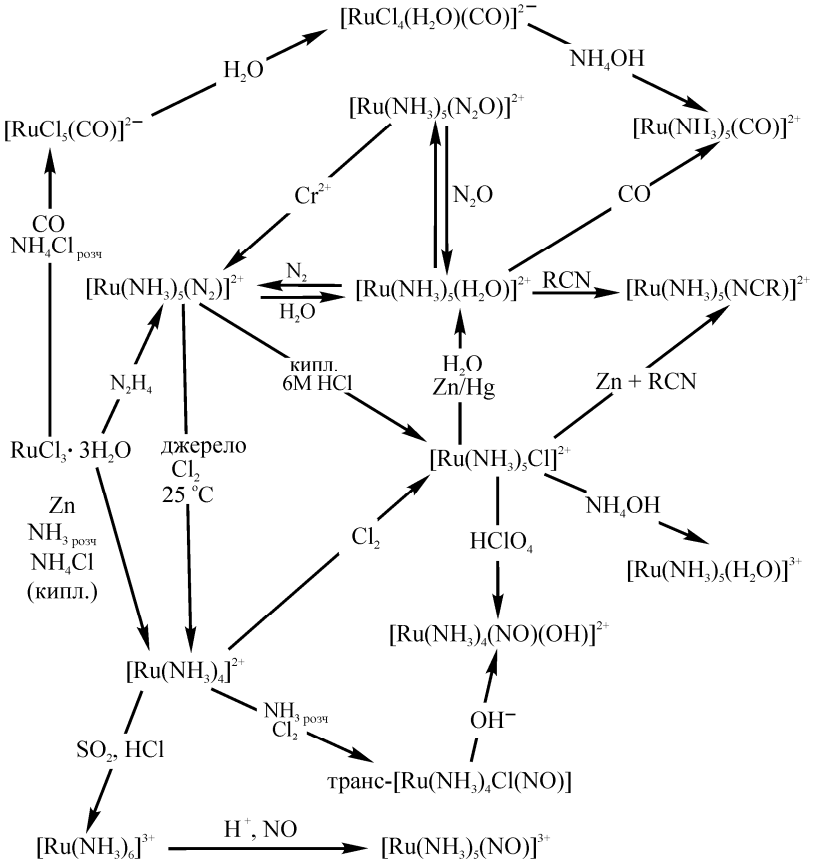


Рис. 10.3. Шляхи перетворення нітрогенвмісних комплексів рутенію

Низькою розчинністю характеризуються $(NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]$, $(NH_4)_2[IrCl_6]$ та деякі інші сполуки платинідів, що дозволяє розділити ці метали при переробці рудних концентратів. З цією метою використовують різноманітні відмінності окремих властивостей платинідів. Зокрема, одним з прикладів є технологічна схема (рис. 10.4), яку застосовує фірма INC для видобування та розділення платинових металів.

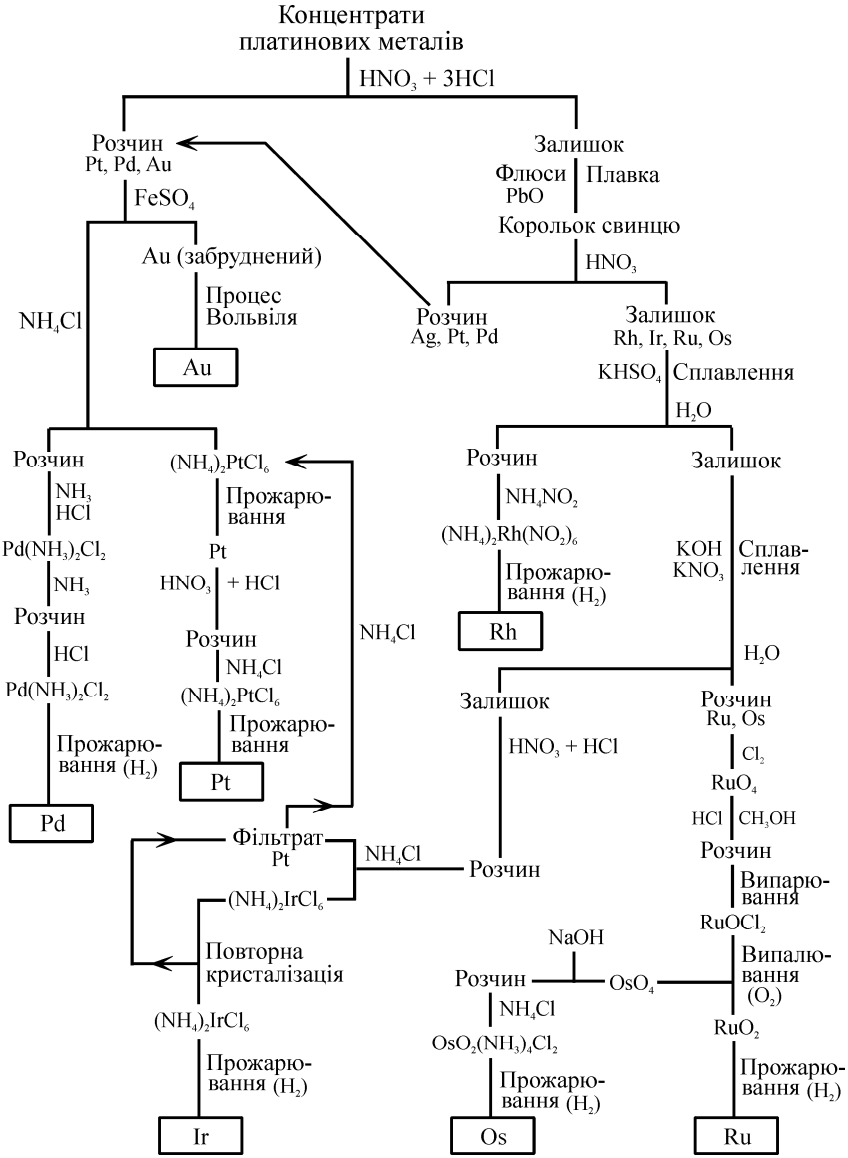


Рис. 10.4. Схема процесу видобування та розділення платинових металів, що використовується у International Nikel Company

10.9. Електрохімічні властивості

Наявність декількох ступенів окиснення платинових металів та велика кількість утворюваних сполук обумовлюють формування у водному розчині кола окисно-відновних систем, потенціали яких наведено в табл. 10.7 –10.8.

Таблиця 10.7 –Потенціали окисно-відновних систем Os, Ir, Pt

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Осмій Іонні рівноваги	
$H_2OsO_5 = HOsO_5^- + H^+$ $H_2OsO_5 / HOsO_5^-$	$\lg([HOsO_5^-]/[H_2OsO_5]) = -10{,}00 + pH$ $pH = 10{,}00$
$HOsO_5^- = OsO_5^{2-} + H^+$ $HOsO_5^- / OsO_5^{2-}$	$\lg([OsO_5^{2-}]/[HOsO_5^-]) = -14{,}50 + pH$ $pH = 14{,}50$
Електродні реакції у розчині	
$OsO_4^{2-} + H_2O = H_2OsO_5 + 2e$	$0{,}418 + 0{,}0295 \lg([H_2OsO_5]/[OsO_4^{2-}])$
$OsO_4^{2-} + H_2O = HOsO_5^- + H^+ + 2e$	$0{,}714 - 0{,}0295\ pH + 0{,}0295 \lg([HOsO_5^-]/[OsO_4^{2-}])$
$OsO_4^{2-} + H_2O = OsO_5^{2-} + 2H^+ + 2e$	$1{,}142 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0295 \lg([OsO_5^{2-}]/[OsO_4^{2-}])$
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$Os + 2H_2O = OsO_2 + 4H^+ + 4e$	$0{,}687 - 0{,}059\ pH$
$OsO_2 + 2H_2O = OsO_4 + 4H^+ + 4e$	$1{,}005 - 0{,}059\ pH$
$OsO_4 + H_2O = H_2OsO_5$	$\lg[H_2OsO_5] = -0{,}55$
$OsO_4 + H_2O = HOsO_5^- + H^+$	$\lg[HOsO_5^-] = -10{,}55 + pH$
$Os + 4H_2O = OsO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	$0{,}994 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0098 \lg[OsO_4^{2-}]$
$Os + 5H_2O = H_2OsO_5 + 8H^+ + 8e$	$0{,}850 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0074 \lg[H_2OsO_5]$
$OsO_2 + 2H_2O = OsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$1{,}607 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295 \lg[OsO_4^{2-}]$

Продовження табл. 10.7

$OsO_2 + 3H_2O = H_2OsO_5 + 4H^+ + 4e$	1,013 – 0,0591 pH + + 0,0148 lg[H_2OsO_5]
$OsO_4^{2-} = OsO_4 + 2e$	0,402 – 0,0295 lg[OsO_4^{2-}]
Реакції газоподібного OsO_4	
$OsO_4 + H_2O = H_2OsO_5$	lg(p(OsO_4)/[H_2OsO_5])= –1,50
$OsO_4 + H_2O = HOsO_5^- + H^+$	lg(p(OsO_4)/[$HOsO_5^-$])= 8,50 – pH
$OsO_4 + H_2O = OsO_5^{2-} + 2H^+$	lg(p(OsO_4)/[OsO_5^{2-}])= 22,99 – 2pH
$OsO_4^{2-} = OsO_4 + 2e$	0,463 + 0,0295 lg(p(OsO_4) /[OsO_4^{2-}])
$OsO_2 + 2H_2O = OsO_4 + 4H^+ + 4e$	1,035 – 0,059 pH + 0,0148 lg$p$(OsO_4)
Іридій Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$Ir^{3+} + 4H_2O = IrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	1,448 – 0,1576 pH + + 0,0197 lg([IrO_4^{2-}]/[Ir^{3+}])
$2Ir + 3H_2O = Ir_2O_3 + 6H^+ + 6e$	0,926 – 0,0591 pH
$Ir + 2H_2O = IrO_2 + 4H^+ + 4e$	0,926 – 0,0591 pH
$Ir_2O_3 + H_2O = 2IrO_2 + 2H^+ + 2e$	0,926 – 0,0591 pH
$2Ir^{3+} + 3H_2O = Ir_2O_3 + 6H^+$	lg[Ir^{3+}]= –3,79 – 3pH
$Ir = Ir^{3+} + 3e$	1,156 + 0,0197 lg[Ir^{3+}]
$Ir^{3+} + 2H_2O = IrO_2 + 4H^+ + e$	0,233 – 0,2364 pH – 0,0591 lg[Ir^{3+}]
$Ir_2O_3 + 5H_2O = 2\,IrO_4^{2-} + 10H^+ + 6e$	1,680 – 0,0985 pH + 0,0197 lg[IrO_4^{2-}]
$IrO_2 + 2H_2O = IrO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	2,057 – 0,1182 pH + 0,0295 lg[IrO_4^{2-}]
Платина Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$Pt + H_2O = PtO + 2H^+ + 2e$	0,980 – 0,0591 pH
$PtO + H_2O = PtO_2 + 2H^+ + 2e$	1,045 – 0,0591 pH
$PtO_2 + H_2O = PtO_3 + 2H^+ + 2e$	2,000 – 0,0591 pH
$Pt^{2+} + H_2O = PtO + 2H^+$	lg[Pt^{2+}]= –7,06 – 2pH
$Pt = Pt^{2+} + 2e$	1,188 + 0,0295 lg[Pt^{2+}]
$Pt^{2+} + 2H_2O = PtO_2 + 4H^+ + 2e$	0,837 – 0,1182 pH – 0,0295 lg[Pt^{2+}]

Таблиця 10.8 – Значення потенціалів окисно-відновних систем Ru, Rh, Pd

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Рутеній Іонні рівноваги	
$H_2RuO_5 = HRuO_5^- + H^+$ H_2RuO_5 / $HRuO_5^-$	$\lg([HRuO_5^-]/[H_2RuO_5]) = -11{,}22 + pH$ pH=11,22
Електродні реакції у розчині	
$Ru^{2+} + 4H_2O = RuO_4^{2-} + 8H^+ + 4e$	$1{,}563 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0148 \lg([RuO_4^{2-}]/[Ru^{2+}])$
$Ru^{2+} + 4H_2O = RuO_4^- + 8H^+ + 5e$	$1{,}368 - 0{,}0945\ pH + 0{,}0118 \lg([RuO_4^-]/[Ru^{2+}])$
$Ru^{2+} + 5H_2O = H_2RuO_5 + 8H^+ + 6e$	$1{,}307 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0098 \lg([H_2RuO_5]/[Ru^{2+}])$
$RuO_4^{2-} = RuO_4^- + e$	$0{,}590 + 0{,}0591 \lg([RuO_4^-]/[RuO_4^{2-}])$
$RuO_4^- + H_2O = H_2RuO_5 + e$	$1{,}001 + 0{,}0591 \lg([H_2RuO_5]/[RuO_4^-])$
$RuO_4^- + H_2O = HRuO_5^- + H^+ + e$	$1{,}660 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0591 \lg([HRuO_5^-]/[RuO_4^-])$
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$2Ru + 3H_2O = Ru_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$0{,}738 - 0{,}059\ pH$
$Ru_2O_3 + H_2O = 2RuO_2 + 2H^+ + 2e$	$0{,}937 - 0{,}059\ pH$
$RuO_2 + 2H_2O = RuO_4 + 4H^+ + 4e$	$1{,}387 - 0{,}059\ pH$
$RuO_4 + H_2O = H_2RuO_5$	$\lg[H_2RuO_5] = -0{,}88$
$RuO_4 + H_2O = HRuO_5^- + H^+$	$\lg[HRuO_5^-] = -12{,}10 + pH$
$Ru = Ru^{2+} + 2e$	$0{,}455 + 0{,}0295 \lg[Ru^{2+}]$
$Ru + 4H_2O = RuO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	$1{,}193 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0098 \lg[RuO_4^{2-}]$
$2Ru^{2+} + 3H_2O = Ru_2O_3 + 6H^+ + 2e$	$1{,}304 - 0{,}1773\ pH - 0{,}0591 \lg[Ru^{2+}]$
$Ru^{2+} + 2H_2O = RuO_2 + 4H^+ + 2e$	$1{,}120 - 0{,}1182\ pH - 0{,}0295 \lg[Ru^{2+}]$
$Ru_2O_3 + 5H_2O = 2\,RuO_4^{2-} + 10H^+ + 6e$	$1{,}649 - 0{,}0985\ pH + 0{,}0197 \lg[RuO_4^{2-}]$
$RuO_2 + 2H_2O = RuO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$2{,}005 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295 \lg[RuO_4^{2-}]$
$RuO_2 + 2H_2O = RuO_4^- + 4H^+ + 3e$	$1{,}533 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0197 \lg[RuO_4^-]$

Продовження табл. 10.8

$RuO_2 + 3H_2O = H_2RuO_5 + 4H^+ + 4e$	$1{,}400 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0148\ lg[H_2RuO_5]$
$RuO_4^- = RuO_4 + e$	$0{,}950 - 0{,}0591\ lg[\ RuO_4^-\ ]$
Родій Електродні реакції у розчині	
$Rh^+ = Rh^{2+} + e$	$0{,}600 + 0{,}0591\ lg([Rh^{2+}]/[Rh^+])$
$Rh^+ + 4H_2O = RhO_4^{2-} + 8H^+ + 5e$	$1{,}717 - 0{,}0946\ pH + 0{,}0118\ lg([\ RhO_4^{2-}\ ]/[Rh^+])$
$Rh^{2+} = Rh^{3+} + e$	$1{,}198 + 0{,}0591\ lg([Rh^{3+}]/[Rh^{2+}])$
$Rh^{2+} + 4H_2O = RhO_4^{2-} + 8H^+ + 4e$	$1{,}995 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0148\ lg([\ RhO_4^{2-}\ ]/[Rh^{2+}])$
$Rh^{3+} + 4H_2O = RhO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	$2{,}261 - 0{,}1576\ pH + + 0{,}0197\ lg([\ RhO_4^{2-}\ ]/[Rh^{3+}])$
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$2Rh + H_2O = Rh_2O + 2H^+ + 2e$	$0{,}796 - 0{,}0591\ pH$
$Rh_2O + H_2O = 2RhO + 2H^+ + 2e$	$0{,}882 - 0{,}0591\ pH$
$Rh_2O + 2H_2O = Rh_2O_3 + 4H^+ + 4e$	$0{,}877 - 0{,}0591\ pH$
$2RhO + H_2O = Rh_2O_3 + 2H^+ + 2e$	$0{,}871 - 0{,}0591\ pH$
$Rh_2O_3 + H_2O = 2RhO_2 + 2H^+ + 2e$	$1{,}730 - 0{,}0591\ pH$
$2Rh^+ + H_2O = Rh_2O + 2H^+$	$lg[Rh^+] = 3{,}31 - pH$
$2Rh^{3+} + 3H_2O = Rh_2O_3 + 6H^+$	$lg[Rh^{3+}] = 2{,}56 - 3pH$
$Rh = Rh^+ + e$	$0{,}600 + 0{,}0591\ lg[Rh^+]$
$Rh = Rh^{2+} + 2e$	$0{,}600 + 0{,}0295\ lg[Rh^{2+}]$
$Rh = Rh^{3+} + 3e$	$0{,}799 + 0{,}0197\ lg[Rh^{3+}]$
$Rh_2O + 2H^+ = 2Rh^{2+} + H_2O + 2e$	$0{,}396 + 0{,}0591\ pH + 0{,}0591\ lg[Rh^{2+}]$
$Rh_2O + 2H^+ = 2Rh^{3+} + H_2O + 4e$	$0{,}801 + 0{,}0295\ pH + 0{,}0295\ lg[Rh^{3+}]$
$2Rh^+ + 3H_2O = Rh_2O_3 + 6H^+ + 4e$	$0{,}975 - 0{,}0886\ pH - 0{,}0295\ lg[Rh^+]$
$2Rh^{2+} + 3H_2O = Rh_2O_3 + 6H^+ + 2e$	$1{,}349 - 0{,}1773\ pH - 0{,}0591\ lg[Rh^{2+}]$
$Rh^{3+} + 2H_2O = RhO_2 + 4H^+ + e$	$1{,}881 - 0{,}2364\ pH - 0{,}059\ lg[Rh^{3+}]$
$Rh_2O_3 + 5H_2O = 2\ RhO_4^{2-} + 10H^+ + 6e$	$2{,}211 - 0{,}0985\ pH + 0{,}0197\ lg[\ RhO_4^{2-}\ ]$
$RhO_2 + 2H_2O = RhO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$2{,}452 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295\ lg[\ RhO_4^{2-}\ ]$

Закінчення табл. 10.8

Паладій Гетерогенні електродні реакції	
$Pd_2H = 2Pd + H^+ + e$	0,048 – 0,0591 pH
$Pd + H_2O = PdO + 2H^+ + 2e$	0,897 – 0,0591 pH
$PdO + H_2O = PdO_2 + 2H^+ + 2e$	1,283 – 0,0591 pH
$PdO_2 + H_2O = PdO_3 + 2H^+ + 2e$	2,030 – 0,0591 pH
$Pd^{2+} + H_2O = PdO + 2H^+$	$\lg[Pd^{2+}]$= –2,35 – 2pH
$Pd = Pd^{2+} + 2e$	0,987 + 0,0295 $\lg[Pd^{2+}]$
$Pd^{2+} + 2H_2O = PdO_2 + 4H^+ + 2e$	1,194 – 0,1182 pH – 0,0295 $\lg[Pd^{2+}]$

10.10. Застосування

Платиніди використовуються у багатьох галузях промисловості, однак у невеликих кількостях. Так, наприклад, у США споживається біля 80 т/рік платинових металів, з яких 96 % припадає на Pd і Pt. Розподілення цієї маси за галузями промисловості США наведено у табл. 10.8.

Таблиця 10.9 – Використання платинових металів за галузями промисловості США, %

Промисловість	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Автомобільна	–	–	–	–	21	38
Хімічна	75	83	33	33	15	14
Нафтопереробна	–	–	< 1	44	2	14
Виробництво скла	–	–	30	< 1	2	6
Електротехнічна	12	–	17	11	44	9
Медицинська	1	16	< 1	1	13	3
Ювелірна	3	1	14	4	3	3
Інші разом	9	–	5	6	–	13

Платина використовується при виготовленні термометрів опору та термопар, а також електричних контактів. З платини виготовляють електроди, причому не лише завдяки великій корозійній стійкості, а й через низьку перенапругу виділення водню на платині. Платиною вкривають невеликі

поверхні хімічних апаратів, з неї виготовляють лабораторний посуд. Велика кількість Pt йде на виробництво каталізаторів. Такі каталізатори, наприклад, дозволяють проводити процеси гідрування за меншого тиску H_2.

Паладій часто використовують замість платини через меншу вартість; його ефективність як каталізатора навіть вище за Pt у ряді синтезів. Каталітичними нейтралізаторами на основі платинідів, головним чином Pt та Pd, для знешкодження газоподібних викидів двигунів внутрішнього зорян-ня облаштовані майже всі автотранспортні засоби сьогодення. Паладієві втулки працюють як водневі клапани і дозволяють відокремити H_2 від будь-якого газу.

Родій використовують переважно для електролітичного нанесення захисних покриттів. Наприклад, електричні контакти з родієвим покриттям позбавлені перехідного опору.

Іридій та рутеній використовують для зміцнення платини, а осмій – для виготовлення надтвердих сплавів для невеликих, але відповідальних деталей.

Контрольні запитання

1. Назвіть найважливіші мінерали сировинної бази платинових металів.
2. Особливості будови атомів елементів-платинідів.
3. Які фізичні властивості елементів-платинідів дозволяють розгля-дати їх як елементи однієї підмножини?
4. Наведіть типові реакції платинідів з простими речовинами.
5. Наведіть типові реакції платинідів з найважливішими реагентами.
6. Які умови та склад розчинників необхідні для розчинення платинідів?
7. Охарактеризуйте бінарні сполуки платинідів з оксигеном.
8. Охарактеризуйте галогеніди металів платинової групи.
9. Охарактеризуйте бінарні сполуки платинідів з сульфуром.
10. Назвіть причини, які зумовлюють розмаїття комплексних сполук платинідів.
11. Охарактеризуйте відомі способи одержання простих речовин пла-тинідів.

12. Які методи можна використати для розділення сполук платинідів?

13. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 10.4.

14. Які галузі застосування платинідів відомі?

15. Якими властивостями цих металів обумовлені галузі їх застосування?

16. Охарактеризуйте електрохімічну поведінку платинідів.

17. Проаналізуйте діаграму Пурбе для системи платинід–вода. Які висновки можна зробити на підставі аналізу?

Розділ 11. Хімія Au

Аурум належить до елементів, відомих людству ще з давніх часів. Латинська назва Aurum (ранкова зоря) вказує на специфічне забарвлення металічного золота: адже цей метал, на відміну від багатьох інших, має жовтий колір. Українська назва простої речовини «золото» також має спільний корінь зі словом «жовтий».

11.1. Розповсюдження елемента у природі

У літосфері міститься близько $5 \cdot 10^{-7}$ % ауруму, що приблизно у 100 разів менше за вміст аргентуму ($1 \cdot 10^{-5}$ %), який є найближчим сусідом Au у підгрупі. У невеликій концентрації аурум міститься у водах світового океану ($6 \cdot 10^{-6}$ г/т). Однак, незважаючи на великий сумарний вміст, це джерело досі немає промислового значення.

У хімічно чистому вигляді золото зустрічається рідко. Навіть самородне золото містить 4 –15 % Ag, електрум – 15–50 % Ag, купроаурит – до 20 % Cu і т.ін. Відомі й власні мінерали ауруму: ***аурostибіт*** ($AuSb_2$), ***калаверит*** ($AuTe_2$), ***сильваніт*** $AuAgTe_4$, а також іридисте золото (62,1 % Au), ***ауросмірид*** (19,3 % Au). Вміст ауруму в мінералах інших елементів змінюється у широких межах від 0,002 % у ***сфалериті*** до 7,7 % у ***колорадиниті*** (HgTe). Як правило, в рудах аурум зустрічається у вигляді включень різної форми та ступеня дисперсності. Склад деяких мінералів золота з найбільшим його вмістом наведено у табл. 11.1.

Родовища золота поділяють на корінні (рудні) та розсипні. Вилучення металу з розсипних родовищ у десятки разів дешевше, ніж з рудних,

тому розробку розсипів проводять навіть при вмісті металу до 0,1 г/т. Однак більшість розсипів була перероблена до початку XX сторіччя, отже, у теперішній час частка таких родовищ не перевищує 3 % від сумарного видобутку золота.

Таблиця 11.1 – Склад саморідних мінералів золота

Мінерал	Вміст, %				
	Au	Ag	Fe	Cu	Інше
Золото самородне	70–100	30	0–1	0–1	–
Електрум	50–70	30–50	0–1	0–1	–
Міднисте золото	74–80	2–20	–	9–20	–
Паладісте золото	86	4	–	0,1	8–11 Pd
Платиністе золото	86	3	–	–	10 Pd
Родісте золото	88	–	–	–	11 Rh
Іридісте золото	62	2	0,6	0,6	4 Pt, 30 Ir
Мальдонит	64,5	–	–	–	35 Bi
Амальгами золота	34–42	0–5	–	–	57–61 Hg

Найбільшим у світі родовищем є конгломерати Вітватерсранда (ПАР). Це корінне родовище протягом останніх 100 років є найбільшим постачальником золота у світі. Загалом частка ПАР становить 60 % світового видобутку золота; в Україні промислово значущі родовища золота не знайдені.

Ступінь дисперсності золота – один з найважливіших технологічних показників. Виходячи з поведінки металу, в технологічних операціях розрізняють грубе (70 мкм і більше), дрібне (1–70 мкм) і дрібнодисперсне (менше за 1 мкм) золото. Грубе золото легко відокремлюється при гравітаційному збагаченні, але погано флотується й повільно розчиняється при ціануванні. Дрібне золото добре флотується, швидко розчиняється при ціануванні, але гравітаційними методами відокремлюється важко. Руди, що містять дрібнодисперсне золото, переробляють спеціальними методами.

11.2. Будова атома

Електронна конфігурація атома ауруму – $4f^{14}5d^{10}6s^{1}$. На зовнішньому рівні присутній лише один електрон, однак $5d^{10}$ конфігурація є нестабі-

льною, на відміну від $3d^{10}$, тому в сполуках Au може проявляти ступені окиснення +1, +2 та +3. Найбільше значення для хімії ауруму мають ступені окиснення +3 і +1. Хімічне благородство ауруму визначається ефектом проникнення зовнішнього 6*s* електрона під екран не тільки $5d^{10}$, а й $4f^{14}$ електронів.

Енергія утворення комплексних іонів ауруму (у яких спостерігається тенденція до реалізації переважно ковалентних зв'язків) є дуже значною, тому, незважаючи на високі потенціали іонізації (табл. 11.2), аурум утворює багато подібних сполук. Так, наприклад, хімія Au (+3) складається майже виключно з хімії комплексів, переважно аніонних.

Таблиця 11.2 – Фізичні властивості ауруму

Характеристика	Значення
Густина, г/см^3	18,2
$t_{пл}$, °C	1063
Потенціал іонізації $E(Au \rightarrow Au^+)$, еВ	9,223
Потенціал іонізації $E(Au \rightarrow Au^{3+})$, еВ	20,1
Електронегативність	2,3
Питомий електричний опір, мкОм·м	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$

11.3. Фізичні властивості

У вигляді простої речовини аурум (золото) представляє собою важкий метал, що має характерний жовтий колір, причому цей метал майже повністю відбиває інфрачервоні промені. Природне золото складається лише з одного ізотопу – ^{197}Au. Висока густина золота дозволяє відділяти навіть невеликі його зерна від пустої породи. За значенням питомої електричної провідності Au поступається лише сріблу, а за пластичністю перевершує усі метали. Саме з огляду на високу пластичність золота в ювелірній справі використовують не чистий метал, а його сплави з Cu і Ag. Температуру плавлення чистого золота приймають за постійну точку при градуюванні високотемпературних термометрів.

За особливих умов (відновлення м'якими відновниками) можна одержати колоїдне золото, яке зі збільшенням розміру частинок змінює забарвлення рожевий → червоний → синій → фіолетовий → чорний:

$$2H[AuCl_4] + 3SnCl_2 \rightarrow 2Au + 3SnCl_4 + 2HCl$$

11.4. Хімічні властивості простої речовини

Золото належить до благородних металів. На рис. 11.1 наведено схеми реакцій золота з найважливішими реагентами.

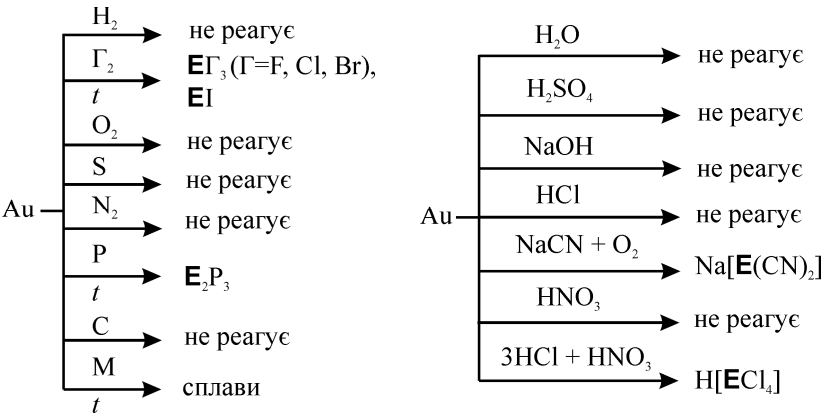


Рис. 11.1. Схеми реакцій золота з простими (*а*) та складними (*б*) речовинами

На золото не діють розведені чи концентровані кислоти, крім селенової, що починає розчиняти золото лише при 300 °С. При 150 °С легко окиснює золото і хлор. Однак суміш $HNO_{3\,(конц)}$ і $HCl_{(конц)}$ розчиняє золото вже при невеликому нагріванні завдяки утворенню атомарного хлору. Золото легко переводиться у розчин при дії кисню повітря у присутності ціанідів

$$2Au + 3Cl_2 \rightarrow 2AuCl_3 \qquad (11.1)$$

$$Au + HNO_{3\,(конц)} + 4HCl_{(конц)} \rightarrow H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$4Au + 8NaCN_{(конц)} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

З багатьма металами золото утворює сплави. Найбільше практичне значення мають сплави золота з аналогами по підгрупі – Cu і Ag, а також Hg, з яким утворює амальгами.

11.5. Бінарні сполуки

11.5.1. Сполуки з оксигеном

Аурум (+1) оксид – сіро-фіолетовий порошок, що розкладається на елементи вище 200 °С. У воді він не розчиняється, але у вологому стані диспропорціонує

$$3Au_2O \rightarrow Au_2O_3 + 4Au$$

Крім схильності до диспропорціонування, для Au_2O характерні як окисні, так і відновні властивості

$$Au_2O + H_2 \rightarrow 2Au + H_2O$$

$$3Au_2O + 4HNO_{3\,(конц)} + 24HCl_{\,(конц)} \rightarrow 6H[AuCl_4] + 4NO\uparrow + 11H_2O$$

Отримати Au_2O можна лише непрямим шляхом

$$AuCl + KOH \rightarrow AuOH + KCl$$

$$2AuOH \xrightarrow{t<200\,^\circ C} Au_2O + H_2O$$

У надлишку лугу відбувається помітне розчинення осаду, що вказує на амфотерний характер AuOH:

$$AuOH + KOH \rightarrow K[Au(OH)_2]$$

Аурум (+3) оксид – темно-коричневий, нерозчинний у воді порошок – отримують обережним зневодненням $Au(OH)_3$

$$H[AuCl_4] + 4NaOH \rightarrow Au(OH)_3\downarrow + 4NaCl + H_2O$$

$$2Au(OH)_3 \xrightarrow{t=140\,^\circ C} Au_2O_3 + 3H_2O \qquad (11.2)$$

При 160 °С оксид розкладається на елементи.

Подібно до Au_2O, Аурум (+3) оксид проявляє амфотерні властивості, хоча домінуючим є кислотний характер

$$Au_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Au(OH)_4]$$

$$Au_2O_3 + 8HCl \rightarrow 2H[AuCl_4] + 3H_2O$$

Як і всі сполуки Au (+3), Au_2O_3 проявляє досить сильні окисні властивості

$$Au_2O_3 + 3CO \xrightarrow{t=100\,^\circ C} 2Au + 3CO_2$$

11.5.2. Сполуки з галогенами

Галогеніди Au (+1) – нестійкі сполуки, які отримують обережним термічним розкладанням таких же галогенідів Au (+3):

$$AuГ_3 \rightarrow AuГ + Г_2 \qquad (11.3)$$

$$2AuГ \rightarrow 2Au + Г_2 \qquad (11.4)$$

Характеристики галогенідів Au та відповідних їм комплексних аніонів наведено у табл. 11.3.

Таблиця 11.3 – Фізико-хімічні характеристики галогенідів Au

Г	ΔH_f°, кДж/моль		Температура перебігу реакції (11.3), °С	Температура перебігу реакції (11.4), °С	$\lg K_{ст.}([AuГ_2]^-)$
	AuГ	$AuГ_3$			
Cl	–35	–118	180	200	9,42
Br	–18	–54	200	250	12,46
I	+1	–	20	50	~15

Через велику константу стійкості комплексу $[AuI_2]^-$ рівновага

$$2Au + I_2 + 2I^- \leftrightarrows 2[AuI_2]^-$$

суттєво зсунута праворуч. Тому дисперсне золото при дії водного розчину I_2 + KI переходить у розчинний стан. У розчинах, що містять Cl^- та Br^-, аурум знаходиться лише у вигляді $[AuГ_4]^-$.

Отримати AuF_3 обмінною реакцією у розчині, або розчиненням Au у суміші HF + $HNO_{3\,(конц)}$ не вдається через повний гідроліз цієї сполуки

$$AuF_3 + 3H_2O \rightarrow Au(OH)_3 + 3HF$$

Тому AuF_3 отримують взаємодією сухих сполук. Наприклад:

$$AuCl_3 + 3AgF \rightarrow 3AgCl + AuF_3$$

Найбільше значення для хімії Au (+3) мають кислота $H[AuCl_4]$ та її солі. Сама $H[AuCl_4]$ є кислотою середньої сили ($K_{дис} = 10^{-1}$); серед її важливих похідних можна вказати солі лужних металів. При цьому розчинність таких солей у холодній воді суттєво знижується при переході від K до Rb і Cs (табл. 11.4). Крім солей лужних металів, для відкриття присутності Au (+3) у розчині використовують також жовту сіль $Tl[AuCl_4]\cdot 5H_2O$.

Таблиця 11.4 – Розчинність тетрахлорауратів (+3) лужних металів у воді при різних температурах

Сіль	Температура, °С			
	10	30	60	100
$Li[AuCl_4]$	53,1	62,5	76,4	–
$Na[AuCl_4]$	58,2	64,0	90,0	–
$K[AuCl_4]$	27,7	48,7	80,2	–
$Rb[AuCl_4]$	4,6	13,4	26,6	44,2
$Cs[AuCl_4]$	0,5	1,7	8,2	27,5

Інші галогеніди золота та їх похідні практично не застосовуються в технології видобування чи переробки золота, а також у аналітичній хімії.

11.5.3. Сполуки з сульфуром

Au_2S можна отримати за реакцією

$$2[Au(CN)_2]^- + H_2S_{(надл)} \leftrightarrows Au_2S\downarrow + 4HCN,$$

що відбувається за умови насичення розчину гідрогенсульфідом. Аурум (+1) сульфід не розчиняється у розведених кислотах, але переводиться у розчинний стан через комплексоутворення

$$Au_2S + S^{2-} \rightarrow 2[AuS]^-$$

При 240 °С Au_2S розкладається на елементи.

Au_2S_3 – чорний порошок, який розкладається на елементи вище 200 °С. Його можна отримати лише сухим шляхом, адже дія H_2S на розчини сполук Au (+3) супроводжується їх відновленням

$$2H[AuCl_4] + 3H_2S_{(г)} \rightarrow 2Au\downarrow + 3S\downarrow + 8HCl$$

Au_2S_3 не розчиняється у кислотах-неокисниках, але окиснюється сумішшю $HNO_{3\,(конц)} + HCl_{(конц)}$

$$Au_2S_3 + 6HNO_{3\,(конц)} + 8HCl_{(конц)} \rightarrow 2H[AuCl_4] + 6NO + 3SO_2 + 6H_2O$$

При дії на Au_2S_3 розчину Na_2S утворюється розчинний тіоаурат

$$Au_2S_3 + Na_2S \rightarrow 2NaAuS_2$$

який проявляє тенденцію до розкладання завдяки гідролізу та через окисно-відновну реакцію:

$$2NaAuS_2 + H_2O \rightarrow Au_2S_3 + NaHS + NaOH$$

$$NaAuS_2 \rightarrow NaAuS + S$$

11.6. Солі оксигенвмісних кислот

Солі ауруму оксигенвмісних кислот є стійкими лише у концентрованих розчинах відповідних кислот, причому у подібних розчинах існують переважно комплексні іони типу $[Au(NO_3)_4]^-$, $[Au(SO_4)_2]^-$. При розведенні водою вони гідролізують з утворенням $Au(OH)_3$, який у свою чергу частково розкладається далі (11.2). У технології вилучення та переробки золота подібні сполуки не знайшли використання.

11.7. Комплексні сполуки

Власне AuCN є нерозчинною у воді сполукою, яка не змінюється при дії холодного розчину KOH, а у гарячому розчині відбувається реакція

$$8AuCN + 4KOH \rightarrow 4Au + 4K[Au(CN)_2] + O_2 + 2H_2O$$

З H_2S не реагує, але у присутності $NH_3 \cdot H_2O$ утворюється аурум (+1) сульфід

$$2AuCN + H_2S \rightarrow Au_2S\downarrow + 2HCN$$

У системі KCN–AuCN–H_2O виявлено лише одну комплексну сполуку – $K[Au(CN)_2]$, яка має найбільше практичне значення серед комплексних сполук ауруму. Найвища розчинність AuCN спостерігається у розчинах, що містять 4,78 % KCN. Комплекс $[Au(CN)_2]^-$ є дуже стійким ($K_{нест} = 5 \cdot 10^{-39}$); його вдається зруйнувати лише у сильно кислому середовищі, або при дії сильних окисників чи відновників

$$K[Au(CN)_2] + HCl_{(конц)} \xrightarrow{t=50\ ^\circ C} AuCN\downarrow + HCN + KCl$$

$$2K[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow$$

$$K[Au(CN)_2] + Cl_2 + 3HCl \rightarrow H[AuCl_4] + KCl + 2HCN$$

Ціанідний комплекс Au (+3) є також стійкою сполукою ($K_{нест} = 5 \cdot 10^{-56}$), однак знаходить значно менше використання. Так, йодометричний метод визначення ауруму базується на розкладанні змішаного комплексу $[Au(CN)_2I_2]^-$

$$[Au(CN)_4]^- + 2I^- \rightarrow [Au(CN)_2I_2]^- + 2CN^-$$

$$[Au(CN)_2I_2]^- \rightarrow [Au(CN)_2]^- + I_2$$

Серед галогенідних комплексів найбільше значення має $[AuCl_4]^-$. Цей комплекс легко утворюється, а також є сильним окисником. Наприклад, досить сильний окисник H_2O_2 по відношенню до $[AuCl_4]^-$ виступає відновником

$$2[AuCl_4]^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au + 8Cl^- + 6H^+ + 3O_2$$

У практиці афінажу осадження золота з хлоридного комплексу проводять за допомогою $FeSO_4$

$$H[AuCl_4] + 3FeSO_4 \rightarrow Au\downarrow + FeCl_3 + Fe_2(SO_4)_3 + HCl$$

Для гідрометалургії золота значний інтерес представляє комплекс з тіокарбамідом (тіосечовиною), що утворюється при розчиненні металічного золота у кислому водному розчині тіокарбаміду в присутності іонів Fe^{3+}

$$Au + 2CS(NH_2)_2 + Fe^{3+} \rightarrow [Au(CS(NH_2)_2)]^+ + Fe^{2+}$$

Цей комплекс, на відміну від більшості комплексів ауруму, є катіонним. На цьому зоснований метод десорбції іонів ауруму з іонообмінних смол.

11.8. Способи одержання

Для відділення саморідного золота у вигляді зерен від пустої породи використовують промивку водою: важкий метал осідає раніше за породу, яка вимивається струменем води. Менші зерна відділяють амальгамним методом: золото розчиняється у ртуті з утворенням амальгами, яка далі термічно розкладається. Але найбільше практичне значення має ціанідний спосіб. За цим способом золото спочатку утворює ціанідний комплекс (11.1), який потім відновлюється металічним цинком:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Схематично процес виділення золота з руди представлено на рис. 11.2. Перш за все руда подрібнюється у сухому вигляді, після чого вона в присутності води у млинах утворює пульпу. Пульпа подається на відсаджувальну машину, де відбувається відокремлення важкої фракції (яка містить переважно великі зерна золота) – концентрату – від легкої фракції, що має назву «хвіст». При подрібненні руди млини працюють у замкнутому колі з класифікатором, а видалення крупних частинок металу відбувається на відсаджувальних машинах. На цих машинах вдається виділити до 20 – 40 % золота залежно від його дисперсності у вихідній руді.

Замість описаного циклу використовують і шлюзи у вигляді жолобів, розташованих з невеликим нахилом, дно яких вкрите спеціальним покриттям (ворсиста тканина, гумові коврики).

Концентрати, які отримані гравітаційними методами, містять 100 – 500 г/т золота. З таких концентратів золото вилучають за допомогою двох методів – амальгування та ціанування, останній з яких є більш вживаним. Як правило, амальгування використовують для видалення грубого та частково дрібного золота, після чого рудний концентрат ціанують.

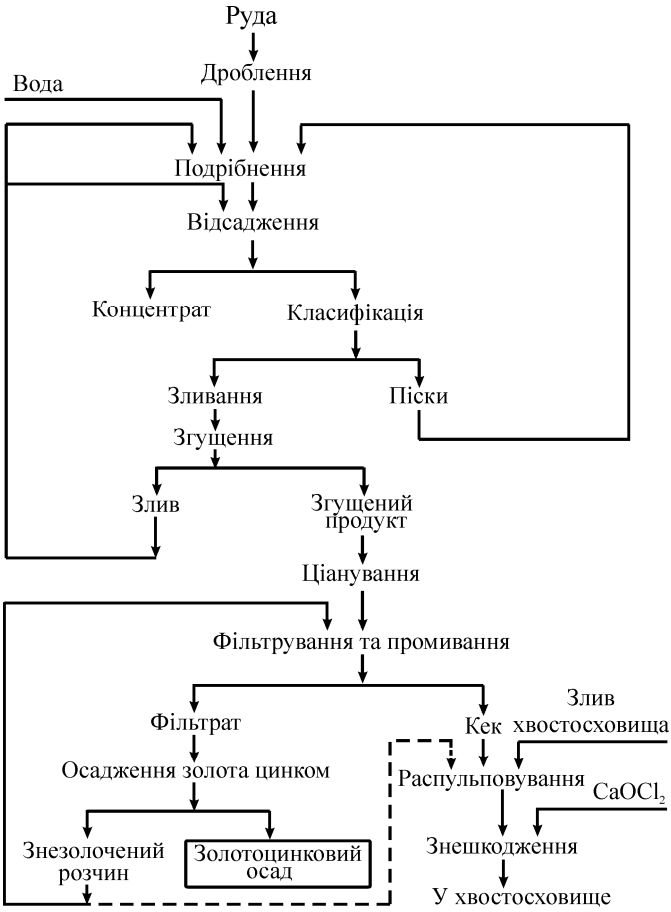


Рис. 11.2. Загальна схема виділення золота з руди

Осадження золота цинковим пилом відбувається в установках з добовою продуктивністю до 2400 м^3. При невеликому вмісті золота у розчині витрати цинку складають 15–25 г на 1 т розчину; у випадку багатих розчинів витрати підвищуються до 40–50 г на 1 т розчину. Ступінь осадження Au досягає 99,5–99,9 %, вміст ауруму в знезолочених розчинах не перевищує 0,02–0,03 г/м^3.

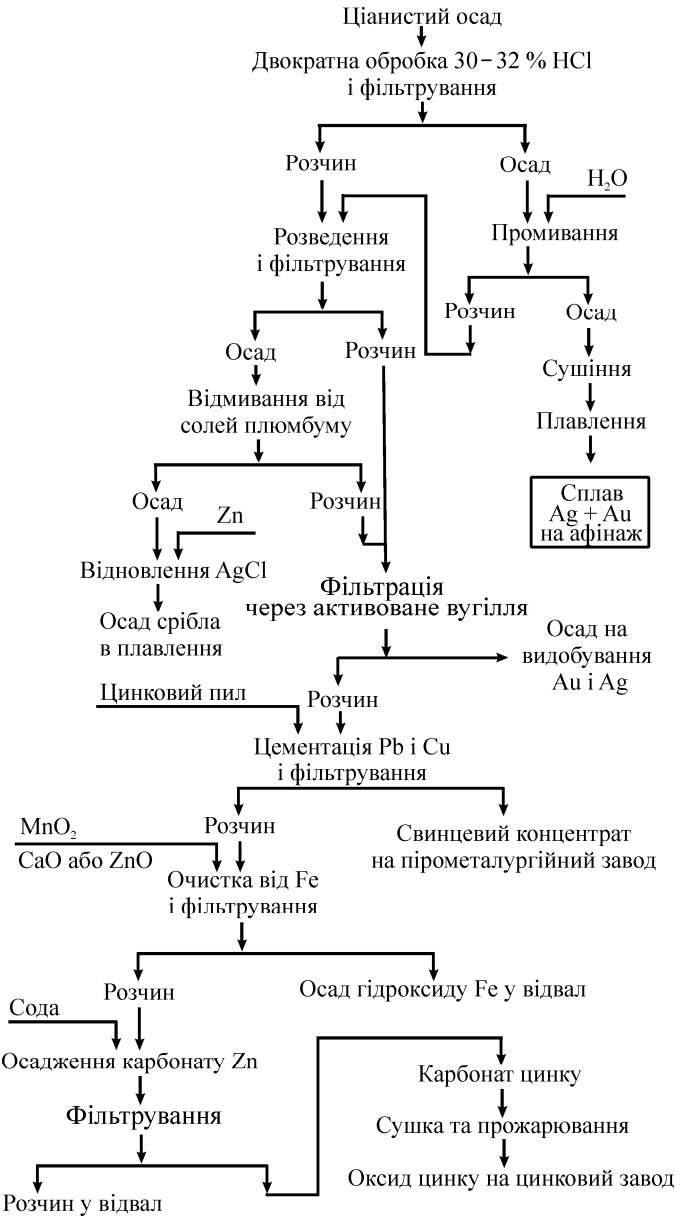


Рис. 11.3. Схема переробки золотоцинкового осаду

Переробку осадів Au–Zn проводять на спеціальних підприємствах, де можна використовувати спеціальну технологію. Один з варіантів такої технології представлено на рис. 11.3.

Подібна технологія забезпечує високий вихід за Au (99,9 %), а також за Ag (99,4 %), що міститься у тій самій руді. Одночасно з розчину вилучають Zn, Pb і Cu, які далі переробляються на заводах кольорової металургії. Головним недоліком такої схеми переробки осаду є неможливість отримання чистого золота. У зв'язку з цим доцільною виглядає схема, що була розроблена в Австралії та Південній Африці (рис. 11.4)

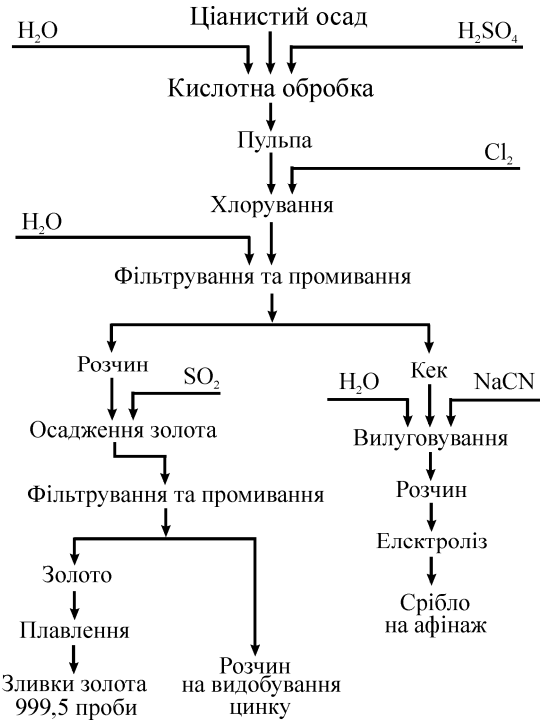


Рис. 11.4. Альтернативна схема переробки золотоцинкового осаду (з хлоруванням)

На першому етапі осад обробляють розчином H_2SO_4 для відокремлення кислоторозчинних домішок. Пульпа, що отримується на цьому ета-

пі, хлорується, внаслідок чого майже увесь Au переходить у розчин, а Ag залишається в осаді у вигляді AgCl

$$2Au + 3Cl_2 + 3Cl^- \rightarrow 2[AuCl_4]^-$$

Далі пульпу фільтрують і з фільтрату відновлюють золото сульфур (IV) оксидом

$$2[AuCl_4]^- + 3SO_2 + 6H_2O \rightarrow 2Au + 12H^+ + 8Cl^- + 3SO_4^{2-}$$

Незворотні втрати Au за цією схемою не перевищують 0,04 %, а отримане золото чистотою 99,95 % не потребує додаткового афінажу.

11.9. Електрохімічні властивості

Наявність декількох ступенів окиснення Au зумовлює існування у водному розчині декількох окисно-відновних систем (табл. 11.5).

Таблиця 11.5 – Потенціали окисно-відновних систем Au

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Іонні рівноваги	
$Au^{3+}\ 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^+$ Au^{3+}/H_3AuO_3	$\lg([H_3AuO_3]/[Au^{3+}]) = -3,43 + 3pH$ pH=1,14
$H_3AuO_3 = H_2AuO_3^- + H^+$ $H_3AuO_3/\ H_2AuO_3^-$	$\lg([\ H_2AuO_3^-\ ]/[H_3AuO_3]) = -11,74+pH$ pH=11,74
$H_2AuO_3^- = HAuO_3^{2-} + H^+$ $H_2AuO_3^- / HAuO_3^{2-}$	$\lg([\ HAuO_3^{2-}\ ]/[\ H_2AuO_3^-\ ]) = -13,35+pH$ pH=13,35
$HAuO_3^{2-} = AuO_3^{3-} + H^+$ $HAuO_3^{2-} / AuO_3^{3-}$	$\lg([\ AuO_3^{3-}\ ]/[\ HAuO_3^{2-}\ ]) = -15,99 + pH$ pH=15,99
Електродні реакції у розчині	
$Au^+ = Au^{3+} + 2e$	$1,401 + 0,0295\ \lg([Au^{3+}]/[Au^+])$
$Au^+ + 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^+ + 2e$	$1,502 - 0,0886\ pH +$ $+ 0,0295\ \lg([H_3AuO_3]/[Au^+])$
$Au+ + 3H2O = {}^{H_2AuO_3^-} + 4H+ + 2e$	$2,243 - 0,1182\ pH +$ $+ 0,0295\ \lg([\ {}^{H_2AuO_3^-}\ ]/[Au+])$

Продовження табл. 11.5

$Au^{+} + 3H_2O = HAuO_3^{2-} + 5H^{+} + 2e$	$1{,}849 - 0{,}1477\ pH + 0{,}0295\ lg([HAuO_3^{2-}]/[Au^{+}])$
Гетерогенні електродні реакції та рівноваги	
$2Au + 3H_2O = Au_2O_3 + 6H^{+} + 6e$	$1{,}457 - 0{,}0591\ pH$
$Au_2O_3 + H_2O = 2AuO_2 + 2H^{+} + 2e$	$2{,}630 - 0{,}0591\ pH$
$2Au^{3+} + 3H_2O = Au_2O_3 + 6H^{+}$	$lg[Au^{3+}] = -2{,}08 - 3pH$
$Au_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AuO_3$	$lg[H_3AuO_3] = -5{,}53$
$Au_2O_3 + 3H_2O = 2\,H_2AuO_3^{-} + 2H^{+}$	$lg[H_2AuO_3^{-}] = -17{,}24 + pH$
$Au_2O_3 + 3H_2O = 2\,HAuO_3^{2-} + 4H^{+}$	$lg[HAuO_3^{2-}] = -30{,}59 + 2pH$
$Au = Au^{+} + e$	$1{,}692 + 0{,}0591 lg[Au^{+}]$
$Au = Au^{3+} + 3e$	$1{,}498 + 0{,}0197 lg[Au^{3+}]$
$Au + 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^{+} + 3e$	$1{,}565 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0197\ lg[H_3AuO_3]$
$Au + 3H_2O = H_2AuO_3^{-} + 4H^{+} + 3e$	$1{,}796 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0197\ lg[H_2AuO_3^{-}]$
$Au + 3H_2O = HAuO_3^{2-} + 5H^{+} + 3e$	$2{,}059 - 0{,}0985\ pH + 0{,}0197\ lg[HAuO_3^{2-}]$
$Au^{3+} + 2H_2O = AuO_2 + 4H^{+} + e$	$2{,}507 - 0{,}2364\ pH - 0{,}0591\ lg[Au^{3+}]$
$H_3AuO_3 = AuO_2 + H_2O + H^{+} + e$	$2{,}305 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0591\ lg[H_3AuO_3]$
$H_2AuO_3^{-} = AuO_2 + H_2O + e$	$1{,}611 - 0{,}0591\ lg[H_2AuO_3^{-}]$
$HAuO_3^{2-} + H^{+} = AuO_2 + H_2O + e$	$0{,}822 + 0{,}0591\ pH - 0{,}0591\ lg[HAuO_3^{2-}]$

11.10. Застосування

Золото має унікальний комплекс фізичних і хімічних властивостей, яких не має жоден інший метал. Воно дуже технологічне, з нього легко виготовляється надтонка фольга і мікронний дріт, легко паяється та зварюється під тиском; золоті покриття вдається нанести на метали, кераміку та скло.

Сукупність корисних для техніки властивостей золота дозволяє використовувати його в електроніці, техніці зв'язку, космічній та авіаційній техніці, ядерній енергетиці. Золото та його сплави використовують для виготовлення контактів у слабострумовій техніці (системи зв'язку, ЕОМ). Золото входить до складу припоїв, які є незамінними у виробництві хвильово-

дів, електронних трубок, вакуумних приладів, важливих вузлів ядерних енергетичних установок і т.ін. Так, припій ПЗлМСр75 містить 75 % Au, 12,5 % Ag і 12,5 % Cu. Золото і його сплави використовують при виготовленні прецизійних потенціометрів, термопар, термометрів опору. Висока відбивальна здатність золота у інфрачервоному діапазоні використовується для захисту космонавтів від сонячної радіації. У хімічній промисловості золотом вкривають важливі деталі апаратів, що контактують з надагресивними речовинами. Деякі сплави золота використовують як каталізатори.

Найбільшим споживачем золота є ювелірна промисловість, де використовується не чистий метал, а його сплави. При цьому стійкість до корозії таких сплавів визначається вмістом у них золота, а кольорові відтінки і механічні властивості – співвідношенням Ag і Cu. Найважливішою характеристикою ювелірного виробу є його проба. В Україні використовується метрична система проб, у якій вміст золота позначається числом масових часток у 1000 частках сплаву. Тобто чисте золото має пробу 1000. Найбільш поширеними є проби 958, 750 і 583.

Слід зазначити, що промисловість (разом з ювелірною галуззю) споживає до 15 % золота; основна його маса знаходиться у банківських сховищах у вигляді зливків.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази ауруму.
2. Наведіть типові реакції ауруму з простими речовинами.
3. Наведіть типові реакції ауруму з найважливішими реагентами.
4. Які умови та склад розчинників необхідні для розчинення ауруму?
5. Охарактеризуйте галогеніди ауруму.
6. Які комплексні сполуки ауруму знаходять найбільше застосування?
7. Охарактеризуйте відомі способи одержання простої речовини золота.
8. Які методи можна використати для видобування золота?
9. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічних схемах рис. 11.2 – 11.4.
10. Проаналізуйте діаграму Пурбе для системи аурум–вода. Які висновки можна зробити на підставі аналізу?

Розділ 12. Хімія Ga, In, Tl

Елементи галій, індій і талій було відкрито у XIX сторіччі в один спосіб, а саме методом спектрального аналізу. Весною 1861 р. англієць Крукс досліджував пил одного з виробництв сульфатної кислоти. Застосування нового на той час методу спектрального аналізу дозволило встановити присутність невідомого елемента, який давав у спектрі характерну світло-зелену лінію. Через цю лінію елемент і був названий ***талієм*** (лат. талос – колір молодого листя). У 1863 р. німці Рейх і Ріхтер піддали спектроскопічному дослідженню цинкову обманку і знайшли у спектрі лінію невідомого елемента, що за кольором нагадувала відомий барвник індиго. Саме на честь цього барвника і було названо новий елемент ***індій*** (ісп. індиго – ярко-синя фарба).У 1885 р. французький хімік Буабодран виявив у тій же цинковій обманці присутність нового елемента, що давав у спектрі характерну фіолетову лінію. На честь рідної країни Буабодрана цей елемент було названо ***галієм*** (лат. галус – петух, символ Франції).

12.1. Розповсюдження елементів у природі

За сумарним вмістом у земній корі усі три метали належать до розповсюджених розсіяних елементів (табл. 12.1).

Таблиця 12.1 – Вміст галію, індію і талію у земній корі

Елемент	Ga	In	Tl
Вміст, %	$1{,}9\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$

Так, галій більше розповсюджений на Землі чим Mo, W та інші елементи. Однак усі три метали не утворюють промислово значущих власних

мінералів, а супроводжують багато різних мінералів у вигляді домішок (вміст елемента у породі не перевищує 1000 г/т). Основні промислові мінерали, до складу яких входять ці метали, наведено у табл. 12.2.

Таблиця 12.2 – Найважливіші руди Ga, In і Tl та вміст елементів у них

Мінерал / вміст металу, г/т		
Ga	In	Tl
Сфалерит / 10	***Сфалерит*** / 6 –365	***Сфалерит*** / 8–80
Діаспор, ***гідраргіллі́т*** / 20 –70	***Галенит*** / 5– 80	***Галенит*** / 9–20
Вугілля / 100	***Халькопірит*** / 9–250	***Халькопірит*** / 5
Пірит / 10	***Пірит*** / 2	***Пірит*** / 100–150
Ярозит / 400	***Касситерит*** / 23	***Ярозит*** / 80
Нефелін / 10	***Станнин*** / 950	***Маркезіт*** / 100–150

Як і германій, галій досить часто міститься у кам'яному вугіллі, тому обидва ці елементи концентруються у летких фракціях золи (до 1 % у перерахунку на Ga_2O_3). Наприклад, в Англії димовий пил є найбільш важливим джерелом отримання галію.

12.2. Будова атомів

Галій, індій і талій належать до головної підгрупи 3 групи Періодичної системи, тому вони мають аналогічну будову атома (табл. 12.3). Однак ця аналогія не є повною, тому що атом талію містить повністю заповнену 4*f* оболонку, аналогів якої немає у Ga і In. Це приводить до збільшення першого потенціалу іонізації талію внаслідок ефекту проникнення зовнішніх електронів під шар 4*f* оболонки. Крім того, названий ефект стабілізує у талію ступінь окиснення +1, який є нехарактерним для інших елементів. Якщо сполуки галію й індію у ступені окиснення +3 переважно не виявляють окисних властивостей, то сполуки талію (+3) є сильними окисниками. Прості речовини через низькі потенціали іонізації є типовими металами і виявляють відновні властивості, які зменшуються від Ga до Tl завдяки ефекту проникнення. За хімічними властивостями галій нагадує алюміній, а хімія талію має спільні риси з хімією багатьох оточуючих його елемен-

тів, що робить талій унікальним у цьому розумінні елементом Періодичної системи.

Таблиця 12.3 – Характеристики атомів p^1 елементів

Характеристика	Ga	In	Tl
Атомний номер Z	31	49	81
Електронна конфігурація	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Атомна маса	69,72	114,82	204,37
Потенціал іонізації I_1, еВ	6,00	5,79	6,11
Атомний радіус $r_{ат}$, нм	0,139	0,166	0,171
Іонний радіус M^{3+} r_{i3}, нм	0,076	0,094	0,103
Іонний радіус M^{+} r_{i1}, нм	0,110	0,130	0,164
Ступені окиснення	+1, ***+3***	+1, ***+3***	***+1***, ***+3***

Курсивом виділені характерні ступені окиснення елементів

12.3. Фізичні властивості

Фізичні властивості Ga, In і Tl наведено у табл. 12.4. Усі три метали є м'якими і легкоплавкими, причому від галію до талію температура плавлення збільшується, а температура кипіння – зменшується. Ga, In і Tl – диізотопні елементи, однак в індію вміст легкого ізотопу незначний.

Таблиця 12.4 – Фізичні властивості простих сполук Ga, In і Tl

Характеристика	Ga	In	Tl
Густина, г/см^3	5,907	7,362	11,849
Кристалічна гратка	орторомбічна	тетра-гональна	гекса-гональна
Температура плавлення, °С	29,79	156,6	303,6
Температура кипіння, °С	2205	2020	1475
Ізотопи та їх вміст, %	^{69}Ga (61,2), ^{71}Ga (38,8)	^{113}In (4,33), ^{115}In (95,67)	^{203}Tl (29,5), ^{205}Tl (70,5)
Температура переходу в надпровідний стан, К	1,08	3,40	2,40

Унікальність кристалічної структури галію обумовлена утворенням молекул Ga_2 з відносно міцним ковалентним зв'язком. Ці молекули існу-

ють як у твердій, так і в рідкій фазі, однак газоподібний галій – моноатомний. Густина рідкого галію вища ніж твердого. Галій має самий широкий температурний інтервал існування рідкої фази серед металів, але, крім цього, він схильний до переохолодження. Так, за особливих умов галій може залишатися рідким до -40 °C. Рідкий галій є дуже агресивним по відношенню до інших металів. Він розчиняє їх усі до температури 600 °C, за винятком W, Ta, Re і Be.

Індій відрізняється високою пластичністю, легко обробляється тиском при кімнатній температурі, але внаслідок високої в'язкості погано обробляється різанням.

Талій – м'який ковкий метал, його можна прокатувати у холодному стані в тонку фольгу і пресувати у дріт, однак при волочінні він руйнується внаслідок низької міцності.

12.4. Хімічні властивості простих речовин

Усі елементи у вигляді простих речовин представляють собою метали з характерним блиском. Однак, якщо Ga та In вкриті досить тонкими й міцними оксидними плівками, то оксидна плівка талію є пухкою і не захищає метал від подальшого окиснення. Схеми реакцій простих речовин наведено на рис. 12.1. Як видно з цих схем, усі три метали є хімічно активними, особливо при підвищеній температурі. З галогенами реакції відбуваються легше, ніж з киснем через леткість галогенідів елементів. Реакції Ga і In з киснем протікають з утворенням суміші продуктів $\mathbf{E}_2O$ та $\mathbf{E}_2O_3$. Співвідношення між їх кількостями залежить від умов проведення реакції і може складати 1 : 1. У такому випадку співвідношення між кількостями атомів **E** і O відповідає формулі $\mathbf{E}_2O_2$, хоча тут не йдеться ані про пероксид елемента, ані про оксид **E** (+2).

Амфотерні властивості притаманні лише галію та індію, тому ці елементи легко реагують з лугами. Талій за відсутності амфотерних властивостей з лугами не реагує.

Як було зазначено вище, для талія характерні ступені окиснення +1 і +3. Похідні у першому ступені окиснення утворюються легко, тоді як спо-

луки талію (+3) утворюються лише при дії на метал сильних окисників у жорстких умовах:

$$3Tl + 4HNO_{3\,(розв.,\,хол)} \rightarrow 3TlNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$Tl + 6HNO_{3\,(конц.,\,гор)} \rightarrow Tl(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$2Tl + Cl_2 \rightarrow 2TlCl$$

$$2Tl + 2HCl_{(конц)} + 3Cl_2 \rightarrow 2H[TlCl_4]$$

В останній з наведених реакцій талій проявляє схожість з металічним золотом.

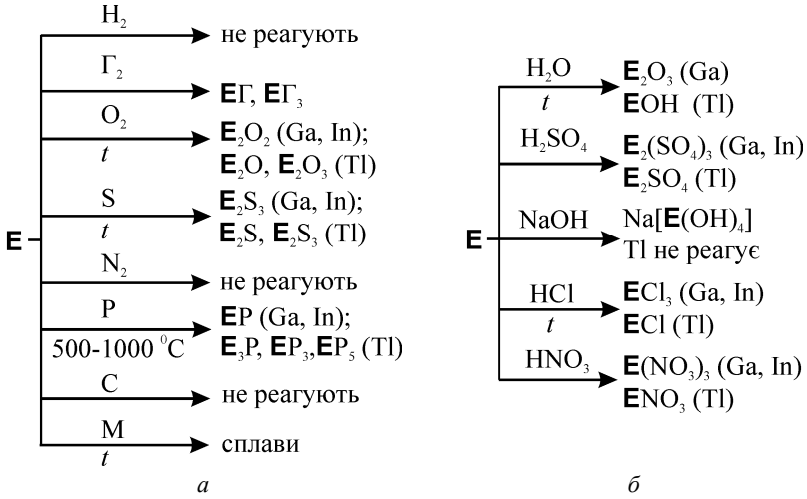


Рис. 12.1. Схеми реакцій Ga, In і Tl з простими (*а*) та складними (*б*) речовинами

В цілому ж хімічна активність металів не дуже висока, порівняно з аналогом по підгрупі – алюмінієм, на що вказують значення стандартних електродних потенціалів (табл. 12.5).

12.5. Бінарні сполуки

12.5.1. Сполуки з оксигеном

Основним оксидом галію є Ga_2O_3. Він проявляє напівпровідні властивості, має 5 кристалічних модифікацій, з яких стійкою є β-модифікація.

Цей оксид малолеткий і не розкладається при плавленні. Тому його отримують термічним розкладанням гідроксиду, або солей галію (+3)

$$4Ga(NO_3)_3 \xrightarrow{t=110-200\,^\circ C} 2Ga_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

Таблиця 12.5 – Стандартні електродні потенціали Ga, In і Tl у водних розчинах

Електродний потенціал системи	Ga	In	Tl
$E^\circ(M^{3+}/M)$	–0,53	–0,34	+0,72
$E^\circ(M^{+}/M)$	–0,18	–0,25	–0,34
$E^\circ(M^{3+}/M^{+})$	–	–0,4	+1,25
$E^\circ(M^{3+}/M^{2+})$	–0,65	–0,45	
$E^\circ(M^{2+}/M^{+})$		–0,35	

Залежно від температури та інших умов отримання утворюються різні модифікації Ga_2O_3: при прожарюванні при 600 °С вони розчиняються у кислотах і розчинах лугів (тобто Ga_2O_3 – амфотерний оксид), а при прожарюванні за температур вище 1000 °С погано розчиняються в кислотах; з лугами реагують лише при сплавленні

$$Ga_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{t>150\,^\circ C} 2NaGaO_2 + H_2O \qquad (12.1)$$

$$Ga_2O_3 + 6HCl_{(конц)} \rightarrow 2GaCl_3 + 3H_2O \qquad (12.2)$$

Оксид Ga_2O – аморфна речовина чорного кольору, термодинамічно нестабільна. Отримують Ga_2O переважно за реакцією

$$Ga_2O_3 + 4Ga \xrightarrow{t=500\,^\circ C} 3Ga_2O \qquad (12.3)$$

При температурах, вищих за 500 °С, цей оксид сублімується у вакуумі, а в інтервалі 500–700 °С він диспропорціонує за рівнянням, зворотним до (12.3). На відміну від Ga_2O_3 проявляє сильні відновні властивості і при тому реагує лише з кислотами (Ga_2O – основний оксид)

$$2Ga_2O + 7H_2SO_{4\,(конц)} \rightarrow 2Ga_2(SO_4)_3 + H_2S\uparrow + 6H_2O$$

In_2O_3 отримують аналогічно до Ga_2O_3, але на відміну від останнього In_2O_3 має лише одну кристалічну модифікацію, яка добре проводить електричний струм та прозора у вигляді плівки. Цей оксид виявляє переважно основні функції: розчиняється навіть у розведених кислотах, а з лугами реагує при тривалому сплавленні при 500–600 °C (аналогічно до (12.1) і (12.2) відповідно).

Властивості In_2O повністю відповідають властивостям Ga_2O.

Оксид Tl_2O легко отримують при спалюванні Tl у кисні або на повітрі при $t > 500$ °C. Це переважно основний оксид, за властивостями близький до Li_2O. Однак спіканням Tl_2O з оксидами лужних металів вдається отримати сполуки типу $MTlO$, M_3TlO_2 і т.ін.:

$$Tl_2O + 2HNO_3 \rightarrow 2TlNO_3 + H_2O$$

$$Tl_2O + Na_2O \rightarrow 2NaTlO$$

Складні оксиди, що містять Tl (+1), є високотемпературними надпровідниками. Так сполука $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$ має $T_c = 120$ К.

Tl_2O може бути окиснений (частково) киснем та іншими сильними окисниками; відновлення до металу відбувається повністю, хоча і потребує високих температур

$$Tl_2O + O_2 \xrightarrow{t<200\,^\circ C} Tl_2O_3$$

$$Tl_2O + CO \xrightarrow{t=250-325\,^\circ C} 2Tl + CO_2$$

З водою Tl_2O реагує легко (на відміну від оксидів галію та індію), утворюючи при цьому розчинну основу, що за силою наближається до лугів

$$Tl_2O + H_2O \rightarrow 2TlOH$$

Tl_2O_3 найчастіше отримують дією H_2O_2 на лужні розчини солей талію (+1)

$$Tl_2SO_4 + 2H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow Tl_2O_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

За такою реакцією вдається одержати найбільш чистий Tl_2O_3. Однак залежно від умов отримання внаслідок часткового розкладу можна отримати

фази змінного складу з дефіцитом оксигену типу $Tl_2O_{2,8}$. Такі фази мають аномально високу електричну провідність порівняно з іншими оксидами M_2O_3.

Tl_2O_3 – сильний окисник з амфотерними властивостями. Так, при дії концентрованої хлоридної кислоти утворюються похідні Tl (+1), а при дії нітратної кислоти – Tl (+3)

$$2Tl_2O_3 + 5S \xrightarrow{t=20\,^\circ C} 2Tl_2S + 3SO_2$$

$$Tl_2O_3 + 6HCl_{(конц)} \rightarrow 2TlCl + 2Cl_2 + 3H_2O$$

$$Tl_2O_3 + 6HNO_{3\,(конц)} \rightarrow 2Tl(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Отримати похідні Tl (+3), що відповідають його кислотній функції, можна лише у жорстких умовах

$$Tl_2O_3 + 2MOH \xrightarrow{t=450-575\,^\circ C} 2MTlO_2 + H_2O \ (M = Li, Na, K, Rb)$$

При нагріванні Tl_2O_3 з Tl_2O, Tl_2CO_3 або металічним талієм можна отримати талій (+1) талат (+3) – Tl_3TlO_3 – сполуку, яка має напівпровідні властивості.

12.5.2. Сполуки з галогенами

Для галогенідів Ga та In спостерігаються ті ж особливості, що й для галогенідів алюмінію, тоді як сполуки Tl суттєво відрізняються за своїми властивостями (табл. 12.6).

Фториди Ga (+3) та In (+3) відрізняються від інших їхніх галогенідів наявністю координаційної кристалічної гратки, побудованої з іонів. Тому GaF_3 та InF_3 мають велику ентальпію утворення та високу температуру плавлення. Їх розчинність, навпаки, є нижчою за розчинність $\mathbf{E}Cl_3$, $\mathbf{E}Br_3$ чи $\mathbf{E}I_3$, кристали яких побудовані з димерів $\mathbf{E}_2\Gamma_6$, подібно до відповідних сполук алюмінію. Тригалогеніди галію та індію, за винятком фторидів, добре розчиняються у воді, але з підвищенням температури розчину гідролітична рівновага

$$\mathbf{E}^{3+} + 6H_2O \leftrightarrows [\mathbf{E}(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrows [\mathbf{E}(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \leftrightarrows \ldots \leftrightarrows \mathbf{E}(OH)_3 + H^+$$

зсувається все далі праворуч.

Таблиця 12.6 – Фізико-хімічні характеристики галогенідів Ga, In, Tl

Галогенід	Густина, г/см^3	ΔH_f°, кДж/моль	$t_{пл}$, °C	Розчинність у воді при 20 °C, г/100 г H_2O
GaF_3	4,47	–1070	> 1000	0,002
$GaCl_3$	2,47	–525	77,8	розч.
$GaBr_3$	3,74	–387	122,5	розч.
GaI_3	4,15	–239	213	розч.
InF_3	4,51	–1190	1325	8,50
InF	–	–293	452	–
$InCl_3$	3,46	–537	586	166
InCl	4,18	–186	224	розклад
$InBr_3$	4,77	–411	436	247
InBr	4,96	–175	285	розклад
InI_3	4,72	–225	407	розклад
InI	5,39	–103	365	–
TlF_3	8,36	–739	550	розклад
TlF	8,36	–329	326	78,6
$TlCl_3$	–	–311	155	розч.
TlCl	7,02	–204	431	0,32
TlBr	7,45	–173	460	0,05
TlI_3	–	–36	129	–
TlI	7,09	–124	441	0,0064

Гідроліз відбувається легко через наявність у p^1 елементів вільної p орбіталі на валентному рівні. Цей факт пояснює і здатність галогенідів галію та індію утворювати комплексні сполуки, наприклад

$$GaCl_3 + HCl_{(конц)} \rightarrow H[GaCl_4]$$

Тригалогеніди талію менш стійкі, легко розкладаються, але іон Tl^{3+} з усіма галогенами утворює комплекси складу $[TlГ_4]^-$ і $[TlГ_6]^{3-}$, які є більш стійкими за відповідні сполуки галію чи індію. Моногалогеніди талію – іонні сполуки, що близькі за властивостями до галогенідів лужних металів і аргентуму. Саме галогеніди аргентуму нагадують за розчинністю галогеніди Tl (+1): лише TlF розчиняється у воді, тоді як TlCl, TlBr і TlI є нерозчинними сполуками.

Зазначимо, що сполука TlI_3 не є талій (+3) йодидом через неможливість співіснування в одній сполуці сильного окисника (Tl^{3+}) та відновника (I^-). Будова цієї сполуки може бути представлена так: $Tl^+[I^-I_2]$, де центральним іоном є I^-, лігандом – молекула I_2, а Tl^+ утворює зовнішню сферу комплексної сполуки.

12.5.3. Інші бінарні сполуки (халькогеніди)

При взаємодії Ga і In з S, Se та Te утворюються однотипні сполуки. У ряду S – Se – Te посилюються основні властивості, збільшується ковалентна складова зв'язку і з'являється помітна частка металічності. Серед халькогенідів галію існують нестехіометричні сполуки (деякі з них є кластерами), які проявляють напівпровідні властивості (табл. 12.7)

Таблиця 12.7 – Деякі халькогеніди галію та їх властивості

Сполука	ΔH_f°, кДж/моль	ΔE, еВ (300 К)	Тип провідності	$t_{пл}$, °С	Колір
GaS	–196	2,5	*p*	1025	жовтий
GaSe	–165	2,0	*p*	960	червоний
GaTe	–120	1,6	*p*	835	коричневий
Ga_2S_3	–572	2,7	*n*	1125	жовтий
Ga_2Se_3	–439	1,9	*p*	1020	червоно-сірий
Ga_2Te_3	–272	1,4	*p*	792	чорний

Якщо Ga_2S_3 повільно розкладається водою, швидко – кислотами, а у лугах розчиняється, то Ga_2Te_3 розкладається лише концентрованою HNO_3. Подібно до Ga_2Te_3 поводять себе сполуки GaX (X – S, Se, Te)

$$Ga_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Ga(OH)_3\downarrow + H_2S\uparrow$$

$$Ga_2S_3 + 5NaOH_{(конц.,\ гор)} + 3H_2O \rightarrow 2Na[Ga(OH)_4] + 3NaHS$$

Загальний метод синтезу халькогенідів галію полягає у взаємодії простих речовин в ампулах за різних умов.

При взаємодії халькогенідів галію з халькогенідами інших металів утворюються більш стійкі тіо-, селено- та телурогалати

$$Ga_2S_3 + Na_2S \xrightarrow{t=700-800\,^\circ C} 2Na[GaS_2]$$

Деякі з подібних сполук є напівпровідниками, наприклад $AgGaS_2$, $CuGaSe_2$ та ін.

Для систем індій–халькоген характерно утворення сполук типу In_2X_3, а також багатьох нестехіометричних сполук. Подібно до аналогічних сполук галію In_2X_3 утворює багато похідних, серед яких є досить складні сполуки, наприклад $CuIn_5Se_8$, $AgIn_9Te_{14}$ і $Zn_5In_2S_8$. Усі халькогеніди індію та їх похідні отримуються аналогічно відповідним сполукам галію та проявляють напівпровідні властивості.

Халькогеніди талію дуже відрізняються за властивостями від халькогенідів Ga та In. Це легкоплавкі сполуки, що є похідними Tl (+1); халькогеніди Tl (+3) існують лише за низьких температур через окисні властивості талію у ступені окиснення +3.

Типовий представник цієї групи сполук – Tl_2S – легко утворюється за реакцією

$$2TlCl_3 + 3H_2S \rightarrow Tl_2S + 6HCl + 2S$$

Він є стійким до гідролізу та дії слабких кислот, малорозчинний у HCl, але розчиняється у сильних кислотах. У вологому повітрі Tl_2S легко окиснюється

$$Tl_2S + 2O_2 \rightarrow Tl_2SO_4$$

12.6. Гідроксиди

Гідроксиди **E** (+3) – драглисті нерозчинні у воді речовини змінного складу, що можна позначити як $\mathbf{E}_2O_3{\cdot}nH_2O$. Ці сполуки проявляють амфотерний характер, але якщо кислотна та основна функції $Ga_2O_3{\cdot}nH_2O$ виражені однаково, то у $Tl_2O_3{\cdot}nH_2O$ кислотні властивості слабшають, а в індій (+3) гідроксиду суттєво переважає основна функція.

$$\mathbf{E}_2O_3{\cdot}nH_2O + 6H^+ \rightarrow 2[\mathbf{E}(H_2O)_6]^{3+} + (n-9)H_2O$$
$$\mathbf{E}_2O_3{\cdot}nH_2O + 2OH^- \rightarrow 2[\mathbf{E}(OH)_4]^- + (n-3)H_2O$$

Так, гідроксиди In (+3) і Tl (+3) помітно розчиняються лише у розчинах натрій гідроксиду з $c(NaOH) > 10$ моль/л, у той час як для $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$ ця концентрація вдвічі менша. Осадження $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$ відбувається при додаванні лугу до розчинів відповідних солей у інтервалі pH від 3,0 до 9,7, або з розчинів галатів при дії на них кислот (pH 9,7– 4,1). pH осадження $In_2O_3 \cdot nH_2O$ і $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$ складають, відповідно, 3 – 4 та 2 – 4,5, причому осадження проводиться з розчинів солей.

Гідроксид TlOH за силою наближається до лугів, але є термічно нестійким, подібно до LiOH

$$2TlOH \xrightarrow{t>125\,^\circ C} Tl_2O + H_2O$$

12.7. Солі оксигенвмісних кислот

Солі галію близькі за властивостями до солей Al, але менш стійкі до гідролізу. Їх водні розчини мають pH < 3, тому середні солі Ga (+3) з слабкими кислотами не утворюються. Найважливішими розчинними солями Ga (+3) є сульфат і нітрат.

Індій також утворює розчинні сульфат і нітрат, причому ці солі термічно більш стійкі за сполуки Ga. Розкладанням $In_2(SO_4)_3$ вдається отримати досить чистий In_2O_3, адже при цьому не утворюється основний сульфат типу $Ga(OH)SO_4$ чи $Ga_2(O)(SO_4)_2$. Цікаві властивості проявляє нерозчинний індій (+3) фосфат, який здатний утворювати змішані солі, наприклад $Li_3In(PO_4)_4$. Вище 100 °C остання сіль, а також більш складні похідні типу $Na_3In_2(PO_4)_3$ мають властивості суперіонних провідників.

Солі Tl (+1) нагадують відповідні сполуки лужних металів та Ag. Важливою розчинною сіллю Tl (+1) є нітрат, тоді як сульфат і карбонат у воді розчиняються значно гірше. Одну з найнижчих розчинностей у воді мають Tl_2CrO_4 і $Tl_2Cr_2O_7$, що використовується у технологічних схемах виділення талію. Солі Tl (+3) у розчині сильно гідролізовані. Наприклад, з концентрованого розчину сульфатної кислоти ($\omega(H_2SO_4) = 40 – 70$ %) вдається виділити $TlH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, а з розведеного – гідроксосіль $Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$.

12.8. Комплексні сполуки

Усі три елементи не належать до числа типових комплексоутворювачів. Для Al (+3) і Ga (+3) більш характерні фторидні комплекси, тоді як In (+3) і Tl (+3) утворюють більш стійкі комплекси з Cl^-, Br^- та I^-.

Досить стійким для Ga (+3) і In (+3) є аквакомплекс $[\mathbf{E}(H_2O)_6]^{3+}$, тому відповідні солі кристалізуються у вигляді кристалогідратів. У сильно лужних розчинах ці елементи, на відміну від талію, утворюють гідроксокомплекси складу $[\mathbf{E}(OH)_4]^-$.

Галій утворює багато комплексних сполук з органічними лігандами (спиртами, кетонами, естерами, оксикислотами, комплексонами), в яких КЧ(Ga^{3+}) = 6. Подібні комплекси, особливо з оксикислотами ($C_2O_2(OH)_2$ і т.ін.) та комплексонами (ЕДТА), дуже стійкі.

Для Tl (+3) відомі два КЧ – 4 і 6, які реалізуються, наприклад, у галогенідних комплексах $[TlГ_4]^-$ і $[TlГ_6]^{3-}$. З комплексних сполук, у яких Tl (+1) виступає центральним атомом, відомі лише $Cs[TlBr_2]$ та $Cs_2[TlBr_3]$.

12.9. Способи одержання

12.9.1. Видобування галію

Виділення галію при виробництві Al_2O_3 базується на переведенні більшої частини Ga (до 70 %) в алюмінатні розчини. У промисловості використовуються два способи розкладання алюмінієвих руд: автоклавне вилуговування розчинами NaOH (спосіб Байєра) і спосіб спікання з содою та вапняком, а також змішані варіанти. Перший спосіб використовують для бокситів з низьким вмістом SiO_2, а другий – для бокситів і нефелінових руд.

Спосіб Байєра (рис. 12.2) грунтується на зворотності реакції

$$\mathbf{E}(OH)_3 + NaOH \leftrightarrows Na[\mathbf{E}(OH)_4], (\mathbf{E} = Al, Ga)$$

У лужному розчині Al і Ga існують у вигляді комплексів $[\mathbf{E}(OH)_4]^-$, які руйнуються при зменшенні pH. Алюмінатний комплекс починає руйнуватися при pH = 10,4, а галатний – при 9,1. Контролюючи pH вдається збільшити співвідношення Ga : Al у розчині до 50 разів (процес декомпозиції).

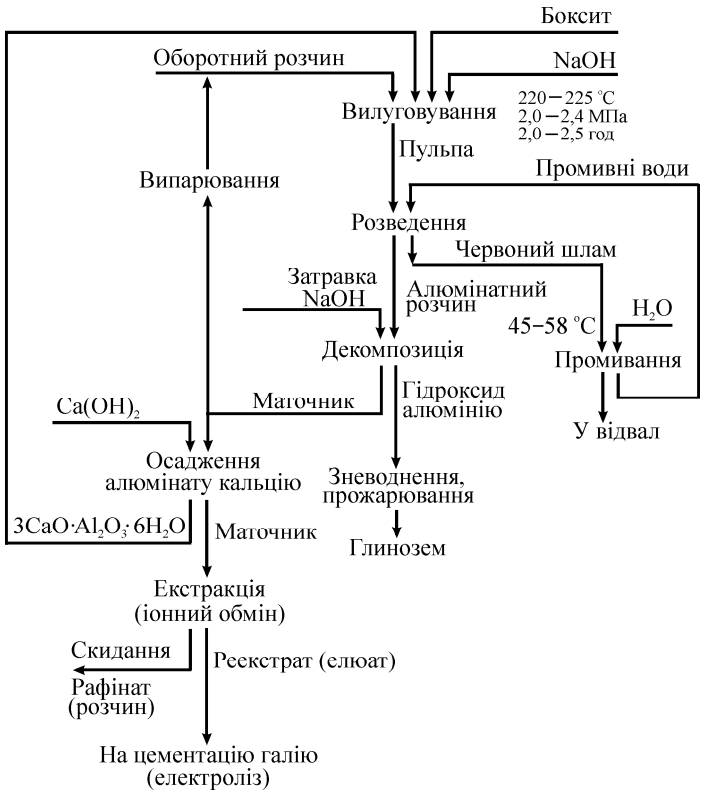


Рис. 12.2. Принципова схема переробки бокситів за способом Байєра

Реальний процес відбувається у нерівноважних умовах, тому великого значення набувають дифузійні та сорбційні стадії, а також кінетичні фактори.

Присутні у бокситі оксиди Fe і Ti практично не взаємодіють з розчином, SiO_2 утворює малорозчинні алюмосилікати (червоний шлам). Розчин після вилуговування містить, г/л: 320 NaOH, 250 Al_2O_3, 0,26 Ga_2O_3. Після відокремлення червоного шламу в розчин додають затравку $Al(OH)_3$ і перемішують його біля трьох діб у декомпозерах; у кінці процесу пульпу охолоджують до 45 °С. Отриманий таким чином розчин є джерелом для отримання галію.

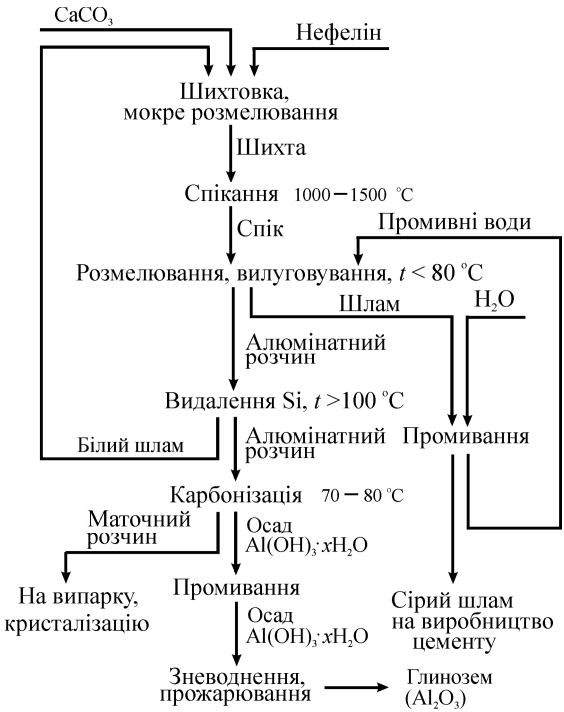


Рис. 12.3. Принципова схема видобування галію з маточного розчину після карбонізації при переробці нефеліну

При переробці нефеліну використовують спікання з вапном, а при переробці бокситів з підвищеним вмістом SiO_2 – спікання з содою або вапном (рис. 12.3). Основним процесом, при якому відбувається концентрування галію, є карбонізація алюмінатних розчинів

$$2Na[Al(OH)_4] + CO_2 \leftrightarrows Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3\downarrow + H_2O$$

Крім цього сумарного процесу, відбувається утворення проміжних продуктів типу $Na[M(OH)_2CO_3]$ і $Na[M(OH)_3HCO_3]$ (де M – Al, Ga). Як і у способі Байєра співвідношення Ga : Al вдається збільшити через контроль за pH розчину шляхом повільного насичення оборотного розчину CO_2.

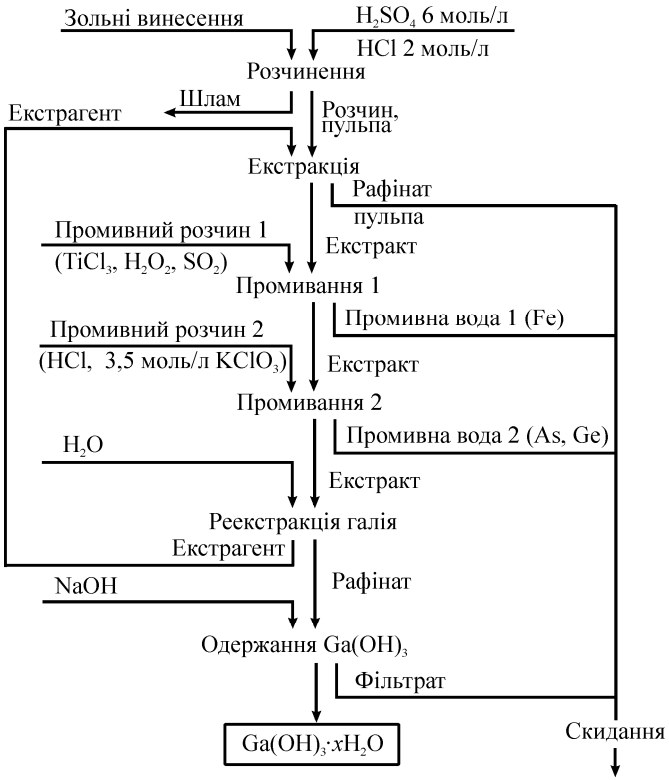


Рис. 12.4. Принципова схема видобування галію із зольних винесень

«Сірий» шлам містить переважно Ca_2SiO_4, що після 3–4 ступінчастої промивки йде на виробництво цементу. Знекремнення здійснюють нагріванням алюмінатного розчину вище 100 °С і видаленням більшої частини силіцію у вигляді $Na(K)[AlSiO_4]\cdot xH_2O$ («білий» шлам), який спрямовують на шихтовку та регенерацію Al, Na і K. «Поташний» маточний розчин – єдине джерело галію при такому способі виробництва глинозему; його подальша переробка описана на схемі (рис. 12.3).

Видобування галію із зольних винесень, які утворюються при газифікації та спалюванні кам'яного вугілля, відбувається за іншою схемою, в основі якої лежить екстракція (рис. 12.4).

12.9.2. Видобування індію

Індій, на відміну від інших розсіяних елементів, неможливо відділити від великих кількостей елементів, які він супроводжує. Саме тому схеми виділення індію відрізняються складністю та багатостадійністю. Приклад такої схеми наведено на рис. 12.5.



Рис. 12.5. Схема видобування індію з вельц-оксидів

Для так званих вельц-оксидів характерна наявність Zn, Cd і Pb у великих кількостях (порівняно з індієм, вміст якого не перевищує 0,01 %), тому перша стадія полягає в обробці розчином H_2SO_4, яка осаджує більшу частину плюмбуму у вигляді $PbSO_4$. У результаті наступної нейтралізації та вилуговування сульфатизованого продукту отримують розчин з вмістом In 0,1 г/л, а також значними кількостями Zn, Cu, Cd, Al та інших елементів.

Для отримання індієвого концентрату використовують екстракцію органічними реагентами, цементацію та осадження малорозчинних сполук. При використанні останнього методу внаслідок гідролізу виділяється індій гідроксид, розчинність якого у воді мала ($3{,}67 \cdot 10^{-5}$ моль/л). При pH ≈ 5 від індію вдається відділити основну масу Cu, Zn і Cd, однак в осад переходять Ga і Fe (+3). Нейтралізацію сульфатного розчину проводять за допомогою ZnO, тому що розчини після виділення In далі використовують для отримання Zn і Cd. Крім того, пара $ZnSO_4 / Zn(OH)_2$ (або ZnO) утворює буферний розчин з pH ≈ 5,2, що зменшує співосадження інших металів.

Отриманий осад гідроксидів обробляють розчином NaOH для видалення залишків Zn, Pb, Ga та інших металів, гідроксиди яких розчиняються у лузі. Внаслідок двократного осадження цинк оксидом з наступною обробкою лугом вдається з вельц-оксидів, що містять 0,01 % In, отримати концентрат з вмістом індію 2–6 %.

12.9.3. Видобування талію

На відміну від Ga і In, талій утворює багато малорозчинних солей, хоча найширше використовується осадження Tl у вигляді TlCl з холодного розчину в присутності надлишку NaCl. Однак у присутності Cd в осад переходить інша сполука – $TlCdCl_3$, розчинність якої нижча за розчинність TlCl. Тому подальша переробка концентрату пов'язана з відділенням Cd (рис. 12.6).

Хлоридний талієвий концентрат розкладають сульфатизацією $H_2SO_{4\,(конц)}$ при 350–400 °C

$$2TlCdCl_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Tl_2SO_4 + 2CdSO_4 + 6HCl$$

Далі реакційну масу обробляють содовим розчином. При цьому основна маса Pb видаляється у вигляді $PbSO_4$, а Cd та інші важкі метали – у вигляді карбонатів. Відділення Cd у вигляді $CdCO_3$ супроводжується одночасним осадженням Tl_2CO_3 через утворення твердих розчинів, тому осади карбонатів, що містять 6–8 % Tl і 20–35 % Cd, йдуть у оборот.

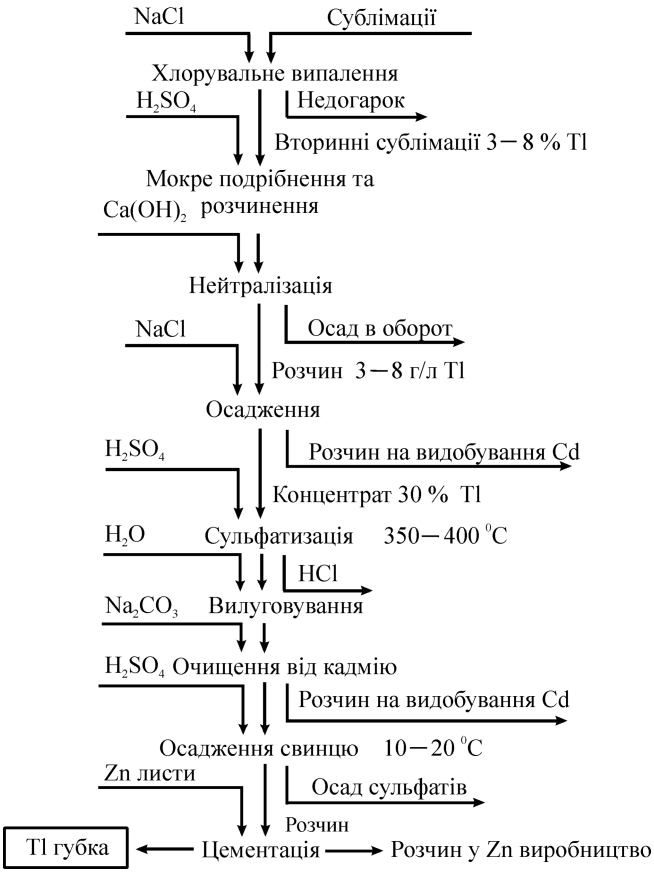


Рис. 12.6. Хлоридно-карбонатна схема виділення талію з сублімацій

Розчин після відділення Cd обробляють невеликою кількістю H_2SO_4 для руйнування хлоридних комплексів $[PbCl_4]^{2-}$. При цьому, як і у випадку з Cd, осаджується подвійна сіль

$$Tl_2PbCl_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Tl_2Pb(SO_4)_2 + 4HCl,$$

яка також є оборотним продуктом.

Наведена схема має певні недоліки. Головним є виведення Cd з технологічного процесу та, як наслідок, великі втрати Tl.

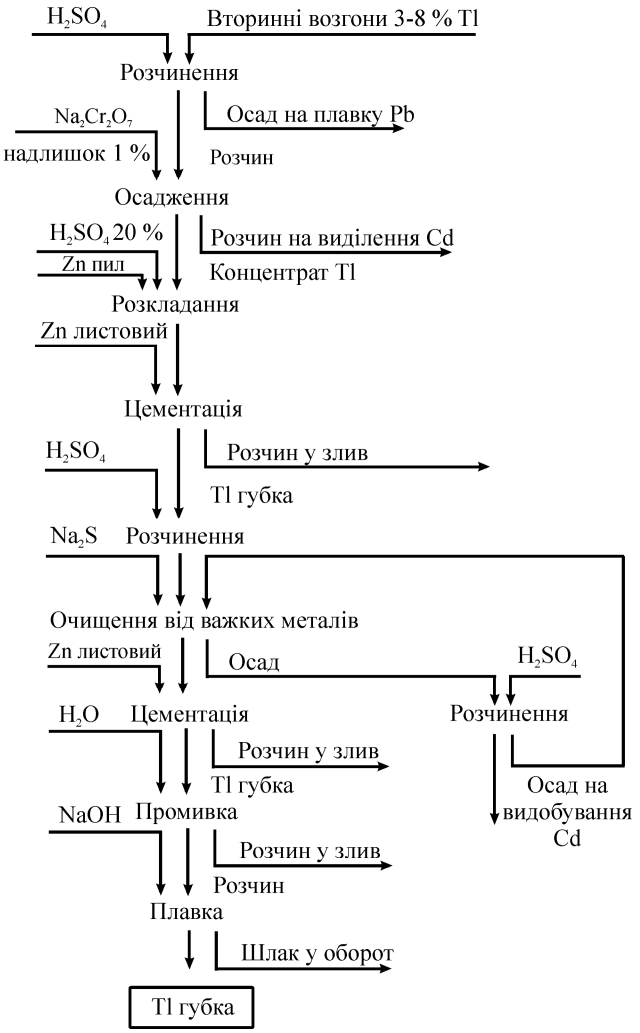


Рис. 12.7. Хроматна схема виділення Tl

Більш повне вилучення Tl досягається при його осадженні у вигляді Tl_2CrO_4 чи $Tl_2Cr_2O_7$ (рис. 12.7).

Із сульфатного розчину (вміст H_2SO_4 складає $4-5$ г/л) осадження $Tl_2Cr_2O_7$ проводять насиченим розчином $Na_2Cr_2O_7$ (калій дихромат забруд-

нює осад через співосадження). При цьому осадження є селективним, а ступінь осадження талію складає до 97 %.

Осад $Tl_2Cr_2O_7$ розкладають при нагріванні 20 %-вим розчином H_2SO_4 з одночасним відновленням Cr (+6) до Cr (+3) цинковим пилом

$$Tl_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 3Zn \rightarrow Tl_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3ZnSO_4 + 7H_2O$$

З отриманого розчину Tl виділяють цементацією на цинку.

Хроматна схема характеризується більш високим ступенем виділення талію, а також відділенням Cd вже на першій стадії.

12.10. Електрохімічні властивості

Наявність різних ступенів окиснення Ga, In, Tl зумовлює існування у водному розчині декількох окисно-відновних систем, потенціали яких наведено в табл. 12.8 – 12.10.

Таблиця 12.8 – Потенціали окисно-відновних систем Ga

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Іонні рівноваги та pH переходів	
$Ga^{3+} + H_2O = GaOH^{2+} + H^+$ $Ga^{3+} / GaOH^{2+}$	$\lg([GaOH^{2+}]/[Ga^{3+}]) = -2{,}56 + pH$ pH=2,56
$GaOH^{2+} = GaO^+ + H^+$ $GaOH^{2+}/ GaO^+$	$\lg([GaO^+]/[GaOH^{2+}]) = -3{,}2 + pH$ pH=3,2
$GaO^+ + H_2O = GaO_2^- + 2H^+$ GaO^+/ GaO_2^-	$\lg([GaO_2^-]/[GaO^+]) = -15{,}25 + 2\,pH$ pH=7,96
$GaO_2^- + H_2O = HGaO_3^{2-} + H^+$ $GaO_2^- / HGaO_3^{2-}$	$\lg([HGaO_3^{2-}]/[GaO_2^-]) = -10{,}27 + pH$ pH=10,27
$HGaO_3^{2-} = GaO_3^{3-} + H^+$ $HGaO_3^{2-} / GaO_3^{3-}$	$\lg([GaO_3^{3-}]^2/[HGaO_3^{2-}]) = -11{,}74 + pH$ pH=11,74
Електродні реакції **+2 → +3**	
$Ga^{2+} = Ga^{3+} + e$	$-0{,}667 + 0{,}0591 \lg([Ga^{3+}]/[Ga^{2+}])$

Продовження табл. 12.8

$Ga^{2+} + H_2O = GaOH^{2+} + H^+ + e$	$-0{,}525 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0591\ lg([GaOH^{2+}]/[Ga^{2+}])$
$Ga^{2+} + H_2O = GaO^+ + 2H^+ + e$	$-0{,}334 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0591\ lg([GaO^+]/[Ga^{2+}])$
$Ga^{2+} + 2H_2O = GaO_2^- + 4H^+ + e$	$0{,}567 - 0{,}2364\ pH + 0{,}0591\ lg([GaO_2^-]/[Ga^{2+}])$
$Ga^{2+} + 3H_2O = HGaO_3^{2-} + 5H^+ + e$	$1{,}174 - 0{,}2955\ pH + 0{,}0591\ lg([HGaO_3^{2-}]/[Ga^{2+}])$
$Ga^{2+} + 3H_2O = GaO_3^{3-} + 6H^+ + e$	$1{,}868 - 0{,}3546pH + 0{,}0591lg([GaO_3^{3-}]/[Ga^{2+}])$
Твердофазні реакції	
$2Ga + H_2O = Ga_2O + 2H^+ + 2\,e$	$-0{,}401 - 0{,}0591\ pH$
$2Ga + 3H_2O = Ga_2O_3 + 6H^+ + 6\,e$	$-0{,}485 - 0{,}0591\ pH$
$Ga_2O + 2H_2O = Ga_2O_3 + 4H^+ + 4\,e$	$-0{,}527 - 0{,}0591\ pH$
Розчинність Ga_2O_3	
$2Ga^{3+} + 3H_2O = Ga_2O_3 + 6H^+$	$lg[Ga^{3+}] = 2{,}23 - 3pH$
$2GaOH^{2+} + H_2O = Ga_2O_3 + 4H^+$	$lg[GaOH^{2+}] = -0{,}33 - 2pH$
$2GaO^+ + H_2O = Ga_2O_3 + 2H^+$	$lg[GaO^+] = -3{,}56 - pH$
$Ga_2O_3 + H_2O = 2\,GaO_2^- + 2H^+$	$lg[GaO_2^-] = -18{,}81 + pH$
$Ga_2O_3 + 3H_2O = 2\,HGaO_3^{2-} + 4H^+$	$lg[HGaO_3^{2-}] = -29{,}08 + 2pH$
$Ga_2O_3 + 3H_2O = 2\,GaO_3^{3-} + 6H^+$	$lg[GaO_3^{3-}] = -40{,}81 + 3pH$
Електродні реакції **0 → +3**	
$Ga = Ga^{3+} + 3\,e$	$-0{,}529 + 0{,}0197\ lg[Ga^{3+}]$
$Ga + H_2O = GaOH^{2+} + H^+ + 3\,e$	$-0{,}479 - 0{,}0197\ pH + 0{,}0197\ lg[GaOH^{2+}]$
$Ga + H_2O = GaO^+ + 2H^+ + 3\,e$	$-0{,}415 - 0{,}0394\ pH + 0{,}0197\ lg[GaO^+]$
$Ga + 2H_2O = GaO_2^- + 4H^+ + 3\,e$	$-0{,}114 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0197\ lg[GaO_2^-]$
$Ga + 3H_2O = HGaO_3^{2-} + 5H^+ + 3\,e$	$0{,}088 - 0{,}0985\ pH + 0{,}0197\ lg[HGaO_3^{2-}]$
$Ga + 3H_2O = GaO_3^{3-} + 6H^+ + 3\,e$	$0{,}319 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0197\ lg[GaO_3^{3-}]$

Таблиця 12.9 – Потенціали окисно-відновних систем In

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та /або рівноважний потенціал *E*, В
$In^{3+} + H_2O = InOH^{2+} + H^+$ In^{3+} / $InOH^{2+}$	$\lg([InOH^{2+}]/[In^{3+}]) = -3{,}88 + pH$ $pH = 3{,}88$
$InOH^{2+} + H_2O = InO_2^- + 3H^+$ $InOH^{2+}$/ InO_2^-	$\lg([InO_2^-]/[InOH^{2+}]) = -20{,}38 + 3pH$ $pH = 6{,}79$
$In^+ = In^{2+} + e$	$-0{,}400 + 0{,}0591 \lg([In^{2+}]/[In^+])$
$In^+ = In^{3+} + 2e$	$-0{,}443 + 0{,}0295 \lg([In^{3+}]/[In^+])$
$In^+ + H_2O = InOH^{2+} + H^+ + 2e$	$-0{,}330 - 0{,}0295\ pH + \lg([InOH^{2+}]/[In^+])$
$In^+ + 2H_2O = InO_2^- + 4H^+ + 2e$	$0{,}262 - 0{,}1182pH + 0{,}0295\lg([InO_2^-]/[In^+])$
$In^{2+} = In^{3+} + e$	$-0{,}489 + 0{,}0591 \lg([In^{3+}]/[In^{2+}])$
$2In + 3H_2O = In_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$-0{,}190 - 0{,}0591\ pH$
$2In^{3+} + 3H_2O = In_2O_3 + 6H^+$	$\lg[In^{3+}] = 7{,}73 - 3pH$
$2InOH^{2+} + H_2O = In_2O_3 + 4H^+$	$\lg[InOH^{2+}] = 3{,}85 - 2pH$
$In_2O_3 + H_2O = 2\ InO_2^- + 2H^+$	$\lg[InO_2^-] = -17{,}05 + pH$
$In = In^+ + e$	$-0{,}139 + 0{,}0591 \lg[In^+]$
$In = In^{3+} + 3e$	$-0{,}342 + 0{,}0197 \lg[In^{3+}]$
$In + H_2O = InOH^{2+} + H^+ + 3e$	$-0{,}266 - 0{,}0197\ pH + 0{,}0197\lg[InOH^{2+}]$
$In + 2H_2O = InO_2^- + 4H^+ + 3e$	$0{,}146 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0197 \lg[InO_2^-]$
$2In^+ + 3H_2O = In_2O_3 + 6H^+ + 4e$	$-0{,}216 - 0{,}0886\ pH - 0{,}0295 \lg[In^+]$
$InH = In + H^+ + e$	$-1{,}951 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0591 \lg p(InH)$

Таблиця 12.10 – Потенціали окисно-відновних систем Tl

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
$Tl^+ = Tl^{3+} + 2e$	$1{,}252 + 0{,}0295 \lg([Tl^{3+}]/[Tl^+])$
$2Tl + H_2O = Tl_2O + 2H^+ + 2e$	$0{,}485 - 0{,}0591\ pH$
$Tl_2O + 2H_2O = Tl_2O_3 + 4H^+ + 4e$	$0{,}778 - 0{,}0591\ pH$
$2Tl^+ + H_2O = Tl_2O + 2H^+$	$\lg[Tl^+] = 13{,}90 - pH$
$2Tl^{3+} + 3H_2O = Tl_2O_3 + 6H^+$	$\lg[Tl^{3+}] = -2{,}15 - 3pH$
$Tl = Tl^+ + e$	$-0{,}336 + 0{,}0591 \lg[Tl^+]$
$2Tl^+ + 3H_2O = Tl_2O_3 + 6H^+ + 4e$	$1{,}189 - 0{,}0887\ pH - 0{,}0295 \lg[Tl^+]$

12.11. Застосування

Попит на галій різко зріс наприкінці XX сторіччя, коли споживання GaAs посіло друге місце після силіцію у електротехнічній галузі. Зараз на виробництво GaAs використовується 50–70 % металічного галію, причому при виробництві пластин товщиною 600–700 мкм 70 % матеріалу йде у відходи. До 10 % галію йде на виробництво штучних галієвих гранатів, які використовуються у лазерній техніці.

Індій, подібно до галію, знайшов використання у напівпровідниковій техніці. Сполуки індію типу $A^{III}B^{V}$ використовують при виготовленні фотоелементів сонячних батарей, транзисторів, термісторів та лазерів. На основі In_2O_3 розроблені спеціальні контакти ламп низького тиску, прозорі електропровідні плівки, що наносяться на ізоляційні матеріали (скло, кераміка, WC тощо). В атомній техніці індій є незамінним матеріалом через високий переріз захвату теплових нейтронів. Індій легко дифундує в інші метали навіть за невисоких температур і утворює зносостійкі покриття. Це використовується при виробництві підшипників та спеціальних електричних контактів. Здатність індію підвищувати твердість інших металів використовується й у ювелірній справі («зелене золото» – сплав 75 % Au, 20 % Ag і 5 % In). Багато сплавів індію мають низькі температури плавлення і використовуються як припої, запобіжники. Розподіл індію за галузями використання наведено у табл. 12.11.

Таблиця 12.11 – Світове використання індію в різних галузях промисловості

Галузь використання	Використання, %
Припої та сплави	10
Покриття і сплави у виробництві підшипників	20
Електротехніка	15
Оксидні покриття	25
Напівпровідникові сполуки	23
Наукові потреби	7

Країнами світу індій споживається дуже нерівномірно. Японія споживає 53 % світового виробництва індію, США – 21 %, а на країни колиш-

нього Радянського Союзу припадає менше 1 %. Очевидно, що рівень споживання індію корелює із загальним рівнем розвитку країни.

Основна галузь використання талію – виготовлення матеріалів для інфрачервоної оптики на основі TlBr і TlI. Сполуки талію використовуються також і у фоточутливих напівпровідникових пристроях. Талій (+1) оксид є компонентом високотемпературних (T_c = 100 К і вище) надпровідникових керамічних матеріалів. Солі талію використовуються при виготовленні спеціальних сортів скла – кольорового, а також скла з великим коефіцієнтом заломлення. Амальгама талію має низьку температуру твердіння (–59 °С) і використовується у низькотемпературних термометрах. Сучасне виробництво талію складає 15–20 т/рік, причому такі країни як США, Росія та Україна талій не виробляють взагалі через високу токсичність металу.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази галію, індію і талію.
2. У чому полягають особливості будови атомів p^1 – елементів?
3. Які фізичні властивості галію, індію і талію дозволяють розглядати їх як елементи однієї підмножини?
4. Наведіть типові реакції p^1 – елементів з простими речовинами.
5. Наведіть типові реакції p^1 – елементів з найважливішими реагентами.
6. Охарактеризуйте бінарні сполуки p^1 – елементів з халькогенідами.
7. Охарактеризуйте бінарні сполуки p^1– елементів з оксигеном.
8. Охарактеризуйте галогеніди p^1 – елементів.
9. Охарактеризуйте солі оксигенвмісних кислот p^1 – елементів.
10. Які комплексні сполуки p^1– елементів вам відомі?
11. Охарактеризуйте промислові способи видобування галію.
12. Охарактеризуйте промислові способи видобування індію.

13. Охарактеризуйте промислові способи видобування талію.

14. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічних схемах рис. 12.2 – 12.7.

15. Які галузі застосування галію, індію і талію вам відомі?

16. Охарактеризуйте корозійну поведінку галію, індію і талію.

17. Проаналізуйте діаграми Пурбе для системи галій (індій, талій) – вода. Які висновки можна зробити на підставі аналізу?

18. Надайте структурні формули талій талату та талій трийодиду?

Розділ 13. Хімія Ge

Існування германію було передбачене автором Періодичного закону Менделєєвим, який у 1870 р. описав властивості екасиліцію – елемента-аналога Si. Елемент був відкритий німецьким хіміком Вінклером у 1886 р. в мінералі ***аргіродиті*** $4Ag_2S \cdot GeS_2$ і названий на честь батьківщини вченого. Практичний інтерес до германію з'явився наприкінці 40-х років XX сторіччя з появою напівпровідникових пристроїв.

13.1 Розповсюдження елемента у природі

Вміст германію у земній корі відносно високий і складає 10^{-4} %, однак він належить до дуже розсіяних елементів. Власні сульфідні мінерали – ***германіт*** (Cu_3GeS_4), ***аргіродит*** (Ag_8GeS_6) та ін. – не утворюють промислово значущих родовищ. Одними з основних джерел германію є сульфідні руди Zn, Cu і Pb, а також магнетитові руди феруму (табл. 13.1). Руди феруму менш багаті германієм, однак його видобування з таких руд виправдовується великими об'ємами виробництва заліза. Міститься германій також і в бурому вугіллі, при спалюванні якого він частково переходить у дим, а частково залишається у шлаку.

Слід зазначити, що у 2000 р. світове виробництво германія оцінювалось у 140 т, причому до 50 % германія видобувають з вторинної сировини.

13.2. Будова атома

Германій належить до головної підгрупи четвертої групи Періодичної системи. Деякі характеристики елементного германія наведено у табл. 13.2.

Таблиця 13.1 – Основні природні джерела германія

Руди	Вміст Ge, г/т	Мінерал	Країна
Сульфідні цинкові	80–300	ZnS	США, Чехія, Германія
Сульфідні поліметалічні	30–50	$CuFeS_2$, ZnS, PbS	Росія, Казахстан, Заїр
Магнетитові	< 50	Fe_3O_4	Урал, Казахстан, Канада
Вугілля	10–100	–	Багато країн

Завдяки значній електронегативності атома германію з одного боку і високим потенціалам іонізації з іншого, сполукам цього елемента притаманний у значній мірі ковалентний характер, тому значна їх кількість, зокрема $GeCl_4$, мають високу леткість, що використовують для відділення Ge від інших елементів.

Основним ступенем окиснення Ge є +4; нестійкий ступінь окиснення –4 зустрічається у сполуках з гідрогеном (германах), а ступінь окиснення +2 реалізується лише за високих температур.

Таблиця 13.2 – Характеристики елементного германія

Характеристика	Значення
Електронна конфігурація	$[Ar]4s^24p^2$
Ступені окиснення	–4, +2, ***+4***
Потенціали іонізації, еВ	7,9; 15,9; 34,2; 45,7
Електронегативність	2,0
Радіус атома, $r_{ков}$(Ge), Å	1,22
Іонний радіус, $r(Ge^{+4})$, Å	0,44
Іонний радіус, $r(Ge^{+2})$, Å	0,65

Включення Ge до складу різних порід пояснюється близькістю радіусів Ge^{+4} і Si^{+4} (0,040 нм), Ge^{+2} і двохзарядних іонів деяких металів (Fe^{+2} – 0,075 нм, Zn^{+2} – 0,075 нм, Cu^{+2} – 0,080 нм), а також атомних радіусів германію і Si (0,117 нм), Zn (0,113 нм) та As (0,125 нм).

13.3. Фізичні властивості

Германій у вигляді простої речовини має сріблясто-білий колір і на свіжому зламі нагадує метал. Він практично не піддається механічній обробці через свою твердість і крихкість, однак при $t > 650$ °C стає пластичним. При плавленні германію відбувається його стиснення, причому зменшення об'єму досягає 5 %.

Таблиця 13.3 – Фізичні властивості германія

Характеристика	Значення
Густина, г/см^3	5,32
$t_{пл}$, °C	937
$t_{кип}$, °C	2960
Ширина забороненої зони, еВ	0,69

За своєю кристалічною будовою германій нагадує алмаз: кожен атом Ge тетраедрично оточений чотирма сусідами, з якими він пов'язаний ковалентними зв'язками. Саме через відсутність металічного зв'язку германій не можна віднести до металів. З іншого боку, невелика ширина забороненої зони робить його типовим напівпровідником.

Як типовий напівпровідник, чистий германій характеризується двома типами провідності – електронною (n) і «дірковою» (p). Введення у кристалічну гратку германію домішок елементів п'ятої групи (P, As, Sb) робить його провідником n-типу, тоді як домішки елементів третьої групи (B, Ga, In) створюють діркову провідність.

У природі зустрічається 5 стабільних ізотопів германію з вказаними нижче масовими долями, %: ^{70}Ge (20,55), ^{72}Ge (27,37), ^{73}Ge (7,67), ^{74}Ge (36,74), ^{76}Ge (7,67). Крім того, відомо ще 9 його радіоактивних ізотопів з періодом напіврозкладу від 9 секунд (^{66}Ge) до 40 років (^{69}Ge).

13.4. Хімічні властивості

На повітрі германій вкривається оксидною плівкою і втрачає свій блиск (особливо у вологому повітрі). Хімічна активність Ge за низьких

температур невелика, але підвищення температури робить германій більш активним (рис. 13.1). Помітне окиснення киснем спостерігається лише при $t > 500$ °C; галогени окиснюють германій при нижчих температурах (F_2 – 100, Cl_2 – 150, Br_2 – 350 і I_2 – 500 °C) завдяки леткості його галогенідів. У той же час реакція з N_2 і C не відбувається навіть за високих температур, тому тиглі для роботи з рідким германієм найчастіше роблять з графіту. Нітрид Ge отримують лише непрямим шляхом:

$$3Ge + 4NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6H_2, \ (650\ °C)$$

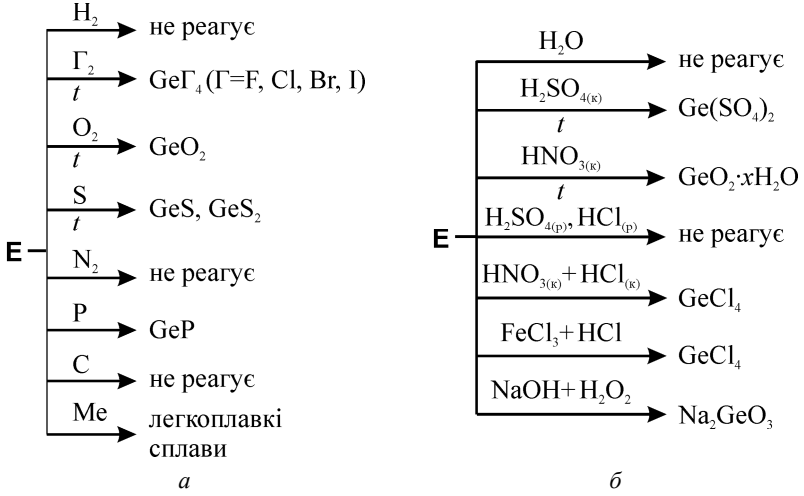


Рис. 13.1. Схеми реакцій германія з простими (*а*) та складними (*б*) речовинами

Вода, а також розведені неокиснювальні кислоти на германій не діють навіть при нагріванні. Концентровані окиснюючі кислоти переводять германій у сполуки Ge (+4). Найчастіше це осад GeO_2, але за певних співвідношень кількостей кислоти і GeO_2 вдається отримати розчини, які можуть містити солеподібні похідні Ge (+4). Суміш HNO_3 + HCl швидко розчиняє германій завдяки утворенню леткого $GeCl_4$. У технології Ge також використовують реакцію його розчинення у присутності $FeCl_3$:

$$4FeCl_3 + Ge \rightarrow 4FeCl_2 + GeCl_4$$

Розчиняється також германій у розплавлених лугах і в лужних розчинах H_2O_2:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2GeO_3 + 3H_2O$$

У розчинах лугів германій практично не розчиняється навіть при нагріванні.

13.5. Бінарні сполуки

13.5.1. Оксиди

Відомо два оксиди германію – GeO і GeO_2, з яких перший є метастабільним і утворюється як проміжний продукт при відновленні GeO_2, наприклад при спалюванні органічних речовин, у яких міститься домішковий германій. Цей оксид зумовлює леткість германію за високих температур; за низьких температур GeO диспропорціонує:

$$2GeO \leftrightarrows GeO_2 + Ge$$

Кристалічний GeO_2 існує у двох модифікаціях – α і β. Перша стабільна при $t < 1000$ °C, тоді як β-модифікація є стійкою лише у вузькому температурному інтервалі: від 1049 °C до температури плавлення GeO_2, що дорівнює 1116 °C.

При швидкому охолодженні розплаву GeO_2 утворюється аморфна склоподібна модифікація, яка, на відміну від кварцового скла, легко переходить у кристалічний стан.

Три перелічені модифікації GeO_2 сильно відрізняються за властивостями: α-модифікація розчиняється у воді (4,5 г/л), реагує з кислотами і лугами, тоді як β-модифікація інертна. Аморфна модифікація за розчинністю може бути порівняна з α-формою, але швидкість її розчинення на два порядки вище.

Чистий GeO_2 одержують гідролізом $GeCl_4$:

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$$

При цьому осаджений $GeO_2 \cdot xH_2O$ містить до 30 % H_2O, яка видаляється нагріванням до 120 °C і вище. Утворення гідратів GeO_2 з постійним

вмістом води не підтверджено. Зазначимо, що нагрівання GeO_2 до 1100 °С не призводить ані до випаровування, ані до дисоціації сполуки. Цей факт має велике значення для технології германія.

За своїм характером GeO_2 – амфотерний оксид з переважно кислотними властивостями. У розчинах кислот він розчиняється важко, причому розчинність зменшується зі збільшенням концентрації кислоти. Розчинність GeO_2 у кислотах має різкий максимум, пов'язаний з утворенням відповідного солеподібного похідного. Виняток складає лише гідрогенфторидна кислота, реакція з якою полегшується завдяки комплексоутворенню:

$$GeO_2 + 6HF_{(конц)} \rightarrow H_2[GeF_6] + 2H_2O$$

Взаємодія GeO_2 з розчинами лугів та основними оксидами призводить до утворення германатів, які будуть розглянуті нижче.

Відновлення германій диоксиду можна провести вже при t = 500 °С. Як правило, в ролі відновника використовують водень:

$$GeO_2 + 2H_2 \xrightarrow{t} Ge + 2H_2O$$

13.5.2. Халькогеніди

З S, Se і Te германій утворює два ряди сполук – GeX та GeX_2 – з яких найбільше практичне значення мають сульфіди.

GeS отримують високотемпературним синтезом з елементів або за наступною реакцією при 800 °С:

$$Ge + H_2S \rightarrow GeS + H_2$$

Так може бути отриманий кристалічний GeS у вигляді темних кристалів, тоді як аморфний коричневий порошок отримують осадженням з розчину:

$$GeO_2 + H[H_2PO_2] + H_2S \rightarrow GeS\downarrow + H_2[HPO_3] + H_2O$$

Кристалічний зразок малоактивний, тоді як аморфний GeS швидко гідролізує у воді, реагує з розведеними кислотами і лугами, а також з розчином амоній дисульфіду:

$$GeS + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2GeS_3$$

GeS помітно леткий вже при 550 °C, тому пил металургійних заводів є цінним джерелом германію.

Окисники переводять GeS у похідні Ge (+4):

$$GeS + 10HNO_{3(конц)} \rightarrow GeO_2 + H_2SO_4 + 10NO_2 + 4H_2O$$

$$GeS + 4NaOH + 5H_2O_2 \rightarrow Na_2GeO_3 + 7H_2O + Na_2SO_4$$

Подібно GeS, германій дисульфід існує у вигляді кристалічної та аморфної модифікацій. Обидві модифікації одержують з GeO_2: кристалічну – високотемпературним синтезом, аморфну – осадженням з розчинів, навіть сильно кислих (pH < 1)

$$GeO_2 + 3S \xrightarrow{t} GeS_2 + SO_2$$

$$GeO_2 + 2H_2S \rightarrow GeS_2 + 2H_2O$$

Гідроліз GeS_2 у нейтральних і кислих розчинах відбувається лише при нагріванні, з лугами розчинення протікає набагато легше

$$GeS_2 + 6NaOH \rightarrow Na_2GeO_3 + 2Na_2GeS_3 + 3H_2O$$

Розчинити GeS_2 можна при дії на нього розчинів сульфідів лужних металів або амонію:

$$GeS_2 + Na_2S_{(конц)} \rightarrow Na_2GeS_3$$

Серед нерозчинних у воді тіогерманатів особливий інтерес являють сполуки M_2GeS_4 (M = Zn, Cd, Hg, Pb) і $Cu^{I}_2GeS_3$, які мають напівпровідні та сегнетоелектричні властивості.

Дією на GeS_2 окисників одержують GeO_2; відновники переводять дисульфід спочатку в моно сульфід, а далі – у елементний германій

$$GeS_2 + 16HNO_{3(конц)} \rightarrow GeO_2\downarrow + H_2SO_4 + 16NO_2 + 6H_2O$$

$$GeS_2 + 2H_2 \xrightarrow{t} Ge + 2H_2S$$

Подібно до GeS, дисульфід помітно леткий при нагріванні. Інтенсивний перехід у газову фазу спостерігається при $t > 750$ °C, коли рівновага реакції $2GeS_{2(к)} \leftrightarrows 2GeS_{(г)} + 2S_{(г)}$ суттєво зміщується праворуч.

13.5.3. Галогеніди

Серед галогенідів германію відомі всі сполуки у ступенях окиснення +2 і +4 із загальними формулами $GeГ_2$ та $GeГ_4$. Сполуки першого типу мають більш іонний характер і, як наслідок, високі температури кипіння та плавлення. Головною рисою хімічної поведінки галогенидів Ge (+2) є схильність до окиснення у сполуки Ge (+4), а також до диспропорціонування. Найбільше практичне значення мають галогеніди Ge (+4), зокрема GeF_4 і $GeCl_4$. Як несолеподібні та неполярні сполуки, галогеніди Ge (+4) добре розчиняються в органічних розчинниках; при взаємодії ж з водою вони легко гідролізують.

GeF_4 одержують синтезом з елементів, або за реакцією обміну:

$$3GeCl_4 + 4SbF_3 \rightarrow 3GeF_4 + 4SbCl_3$$

У присутності вологи GeF_4 гідролізує з утворенням $H_2[GeF_6]$

$$3GeF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2[GeF_6] + GeO_2$$

Суміш продуктів гідролізу доволі агресивна, зокрема вона руйнує скло. Серед похідних $H_2[GeF_6]$ малорозчинними є гексафторогерманати лужних металів, а також $Ba[GeF_6]$.

Тетрахлорид германію – основний проміжний продукт при одержанні та очищенні германію. $GeCl_4$ одержують або синтезом з елементів, або взаємодією GeO_2 з розчином HCl. У чистому вигляді $GeCl_4$ – безбарвна рідина, що сильно заломлює світло і димить на повітрі. З температурою кипіння лише 83 °C, $GeCl_4$ стійкий до розкладання аж до 1000 °C, тому легко може бути очищений перегонкою.

Як галогенід неметала, $GeCl_4$ легко гідролізується водою з утворенням GeO_2:

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$$

Розчинність тетрахлориду в кислотах характеризується наявністю різкого максимума, що спостерігається при $c_e(HNO_3) = 11{,}6$ моль/дм^3, $c_e(H_2SO_4) = 15$ моль/дм^3 і $c_e(HCl) = 8$ моль/дм^3 (рис. 13.2). При меншій кислотності $GeCl_4$ гідролізує, а при більшій розчинність падає через ефект висолювання.

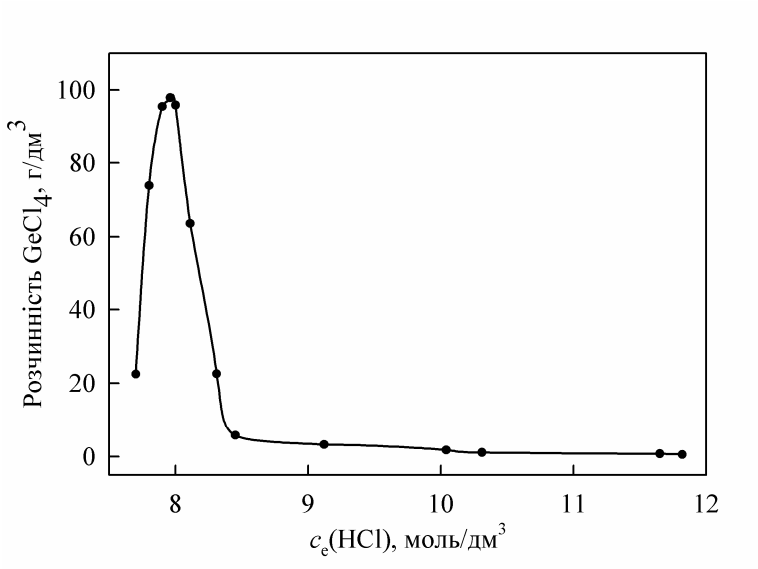


Рис. 13.2. Залежність розчинності $GeCl_4$ від концентрації HCl

На відміну від GeF_4, тетрахлорид практично не утворює комплексів, тому легко екстрагується органічними розчинниками з концентрованих розчинів HCl. Для $GeCl_4$ спостерігається повна змішуваність з $AsCl_3$, яка стає частковою в присутності HCl і H_2O, тому As належить до домішок, що найважче видаляються при одержанні германію високого ступеня чистоти.

13.5.4. Гідриди

Розплавлений германій розчиняє водень, однак хімічно з ним не взаємодіє. Сполуки гідрогену з германієм отримують лише непрямим шляхом – розкладанням германідів, або відновленням похідних Ge (+4):

$$Mg_2Ge + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + GeH_4$$

$$GeO_2 + 4Zn_{(пил)} + 8HCl \rightarrow GeH_4 + 2H_2O + 4ZnCl_2$$

Крім GeH_4 відомі й інші представники гомологічного ряду германів Ge_nH_{2n+2} з $n \leq 9$, які утворюються при перепусканні електричного розряду через пару GeH_4.

У гомологічному ряду збільшуються температура плавлення та хімічна активність. Сам GeH_4 є газом, а інші германи – рідини. За хімічними властивостями германи ближче до сполук силіцію, ніж до сполук карбону. Так, гарячою водою германи гідролізуються, на повітрі – згоряють:

$$GeH_4 + 2H_2O \xrightarrow{t} GeO_2 + 4H_2$$

$$GeH_4 + 2O_2 \rightarrow GeO_2 + 2H_2O$$

Важливими аналітичними реакціями для GeH_4 є утворення «германієвого дзеркала» при термічному розкладанні біля 350 °С, а також взаємодія з розчином $AgNO_3$:

$$GeH_4 + 4AgNO_3 \rightarrow Ag_4Ge\downarrow + 4HNO_3$$

13.5.5. Інші сполуки

Германій утворює сполуки практично з усіма металами. Серед цих сполук можна виділити декілька структурних типів, у яких відрізняється форма елементарної комірки, що утворена атомами Ge. Багато германидів характеризуються унікальними властивостями й мають певне значення для техніки. До відкриття високотемпературної надпровідності германід складу Nb_3Ge мав найвищу температуру переходу в надпровідний стан (23,3 К). З іншого боку, здатність германію розчинятись у металах і розчиняти метали ускладнює технологію видобування цього елемента з високим ступенем чистоти.

Нітрид германію – стійка на повітрі кристалічна речовина, що розкладається лише вище 850 °С і окиснюється O_2 вище 600 °С. З іншими елементами V-А підгрупи германій утворює крім твердих розчинів ще й сполуки складу GeX (X = P, As, Sb), які мають велике значення для напівпровідникової техніки.

13.6. Германійвмісні солі

GeO_2 має переважно кислотні властивості, тому катіонні похідні Ge (+4) не дуже поширені. Взаємодією GeO_2 і H_3PO_4 вдається одержати кислий фосфат

$$GeO_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ge(HPO_4)_2\downarrow + 2H_2O$$

Нагріванням $Ge(HPO_4)_2$ до 700 °С одержують GeP_2O_7, а при більш високій температурі – $Ge_3(PO_4)_4$. У випадку похідних інших кислот одержати солеподібні сполуки дуже складно, про що йшла мова на прикладі $GeCl_4$.

Аніонні похідні GeO_2 – германати – можна поділити на 2 групи. До першої групи належать похідні, що містять як структурний елемент тетраедричний фрагмент GeO_4 – ці сполуки нагадують за будовою силікати. Германати з вищим відносним вмістом GeO_2 містять, окрім тетраедричних елементів, ще й октаедричні фрагменти GeO_6, що ніколи не зустрічається у силікатів.

Утворюються германати як у розчинах, так і при прожарюванні сумішей GeO_2 з карбонатами або оксидами металів. Осаджені з водних розчинів германати містять змінну кількість кристалізаційної води; склад їх аніонів також варіюється (Fe_2GeO_5, $Fe_2Ge_2O_7$, $Fe_2Ge_3O_9$). Незалежно від способу одержання, у воді розчиняються лише германати лужних металів.

Склад отриманих «сухим» шляхом сполук також різноманітний, але практично завжди можна виділити сполуки, що відповідають орто- і метаформам германієвої кислоти. У системі $CaO–GeO_2$ виділено 6 сполук, склад яких відповідає таким відношенням $CaO : GeO_2$:

3:1, 2:1 (Ca_2GeO_4 – орто), 3:2, 1:1 ($CaGeO_3$ – мета), 1:2, 1:4

Ця система добре вивчена через те, що сировина германію і продукти її переробки завжди містять CaO у великих кількостях.

Численні системи GeO_2/оксид метала утворюють склоподібні модифікації, які характеризуються рядом цінних якостей – високими показниками заломлення і світлопропускання в ІЧ-діапазоні.

Кількість комплексних сполук германію з неорганічними лігандами відносно невелика, адже Ge належить до р-елементів. Найбільш важливим комплексом цього класу є іон $[GeF_6]^{2-}$, який має вищу стійкість, ніж $[SiF_6]^{2-}$. Гідроліз гексафторогерманат-іона відбувається за рівнянням

$$[GeF_6]^{2-} + H_2O \leftrightarrows [GeF_5(OH)]^{2-} + HF$$

У лужних розчинах цей процес не зупиняється до повного руйнування комплекса з утворенням GeO_2.

Незрівнянно більше комплексів утворює германій з органічними лігандами. Це, в першу чергу, комплекси з кислотами і багатоатомними спиртами. Практичне значення мають оксалатний комплекс $[Ge(C_2O_4)_3]^{2-}$, а також комплекс з таніном. Танінгерманієва кислота $H_2[GeTan]$ знаходиться в розчині у вигляді золя, що коагулює в присутності електролітів. Осад, який утворюється, сорбує германій з розчину, а у надлишку таніну цей осад розчиняється.

Проміжне за стійкістю положення між комплексами германію з неорганічними та органічними лігандами посідають його гетерополісполуки, які утворюються в слабокислих розчинах:

$$H_4GeO_4 + 2H_3[H_3Mo_6O_{21}] \leftrightarrows H_4[GeMo_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$$

Вони можуть бути екстраговані з водних розчинів деякими органічними розчинниками, наприклад етером. Збільшення pH середовища призводить до швидкого руйнування подібних комплексів, як і додавання органічних лігандів, що утворюють з германієм міцніші комплекси.

13.7. Способи одержання

Одержання германію з природних джерел можна розбити на два етапи. На першому етапі отримують збагачений германієвий концентрат (GeO_2 або $GeCl_4$). Технологія цього етапу залежить від сировини і відповідні цехи є на металургійних та коксохімічних заводах. Одержання високочистого германію на другому етапі ведуть на спеціалізованих підприємствах за єдиною технологією.

Збагачення мідних руд ґрунтується на тому, що GeS відганяється при температурі близько 1100 °С, причому паралельно відганяється й галій. Видобування германію з вугілля пов’язано з утворенням іншої леткої сполуки – GeO – при температурі близько 1200 °С.

Порівняно високу розчинність GeO_2 у воді використовують для його переведення в розчинний стан. У мінеральних кислотах GeO_2 розчиняється значно гірше, тому кислоти використовують у вигляді розведених розчинів (5–6 %) у першу чергу для руйнування германатів (феруму і важких металів).

Осадження GeO_2 з розчинів можна проводити таніном, який утворює стійкий комплекс при pH = 2–3:

$$GeO_2 + H_6Тан = H_2[GeTан] + H_2O$$

Загалом таніновий метод використовують при виділенні германію з вугілля, але не на заводах кольорової металургії, де забруднення розчинів органічними реагентами є небажаним. Крім таніну для осадження германію використовують амоніак і солі амонію, а також проводять співосадження з гідроксидами деяких металів. Виділення цементацією цинком застосовують обмежено, адже процес відбувається повільно і при цьому значні кількості германію втрачаються через утворення летких гідридів. Перспективними є фізичні методі відділення германію – іонний обмін або екстракція.

Одніа з технологічних схем одержання GeO_2 (рис. 13.3) грунтується на вискористанні збагаченого пилу мідеплавильних заводів, який сульфатують у киплячому шарі з одночасною відгонкою сполук As. Далі сульфатний продукт розчиняють і знов осаджують з метою його очищення. Осаджений GeO_2 переводять у розчин в присутності HCl та повітря і при цьому видаляють сліди Te й In. Подальший гідроліз дозволяє отримати технічно чистий GeO_2, який після сушки та прожарювання може бути відновлений до елементного Ge.

Окрім пилу, германій у відносно великих кількостях (0,08–0,1 %) міститься у відвальних кеках цинкових виробництв. Ці кеки серед цінних компонентів містять ще й In та Ga (приблизно по 0,04 %). Схема переробки такої сировини (рис. 13.4) включає попередню обробку кеку сульфатною кислотою з одночасним продуванням SO_2. При цьому у розчин переходять Zn, Cd, Ge, In, Ga і Fe, причому останній – у вигляді Fe^{2+}. Розчин фільтрують і нейтралізують гашеним вапном для переведення Ge, In і Ga в

осад. Далі «багатий» германієм осад (до 0,2 % Ge) знову розчиняють і проводять осадження Ge таніном. Осад переробляють на чистий $GeCl_4$, а розчин направляють на виділення In і Ga.

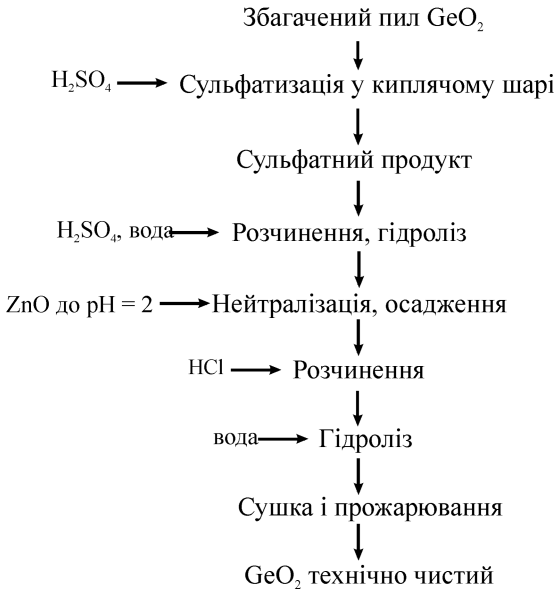


Рис. 13.3. Спрощена схема одержання GeO_2 з пилу мідеплавильних виробництв

З леткої золи германій виділяють за схемою (рис. 13.5), яка дозволяє одночасно виділяти й інший цінний компонент – галій. Першим етапом виділення є лужне відновнне плавлення, адже обробка золи лише хлоридною кислотою не дозволяє перевести у розчин германій, що зв'язаний в силікатах. Отриманий сплав з вмістом Ge 3–4 % і Ga 1,5–2 % обробляють розчином $FeCl_3$ у присутності Cl_2. Хлоридний розчин підкислюють і з нього відганяють леткий $GeCl_4$, забруднений домішками $AsCl_3$. Розділення цієї суміші ґрунтується на обмеженій взаємній розчинності хлоридів Ge і As у присутності води і HCl. Кінцевим германійвмісним продуктом є, як і у попередній схемі, $GeCl_4$.

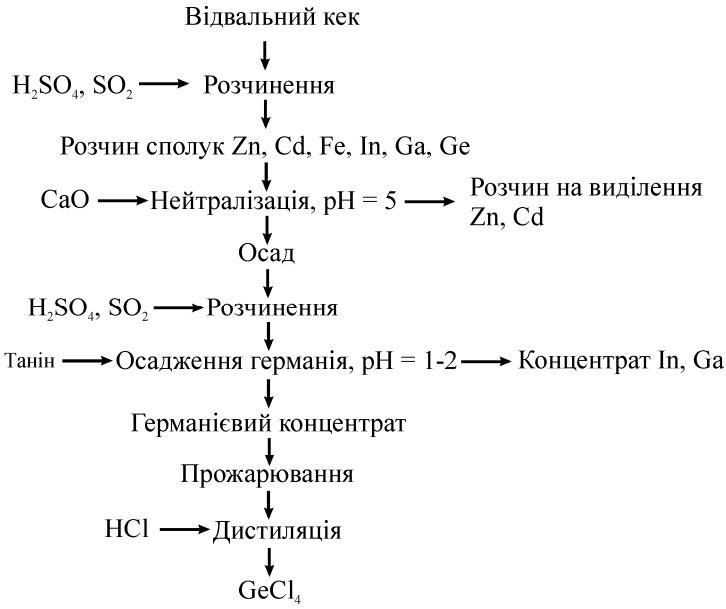


Рис. 13.4. Схема переробки відвальних кеків цинкового виробництва

Технічні продукти GeO_2 і $GeCl_4$ піддають подальшій переробці. Для глибокого очищення $GeCl_4$ використовують методи екстракції, ректифікації, а також сорбційні та кристалофізичні методи. На цих етапах як конструкційний матеріал апаратури використовують переважно фторопласт-4, адже усі інші матеріали забруднюють $GeCl_4$ слідами різних домішок. Очищений тетрахлорид гідролізують до GeO_2, висушують його на повітрі при 300–500 °С, після чого відновлюють воднем при 650–675 °С. Більш висока температура на цій стадії може призводити до втрати германію через леткість проміжного продукта відновлення – GeO. Коли GeO_2 повністю відновиться до Ge, його спікають у зливки при температурі 1100 °С. При сплавленні порошку водень замінюють інертним газом (N_2), адже водень помітно розчиняється у розплавленому германії.

Отриманий германій недостатньо чистий для використання у напівпровідниковій техніці, тому подальше очищення відбувається з використанням виключно кристалофізичних методів – спрямованої кристалізації,

зонної плавки та витягуванням кристалу з розчину. Очищений такими способами монокристалічний германій містить $1 \cdot 10^{-8}$ % електрично активних домішок.

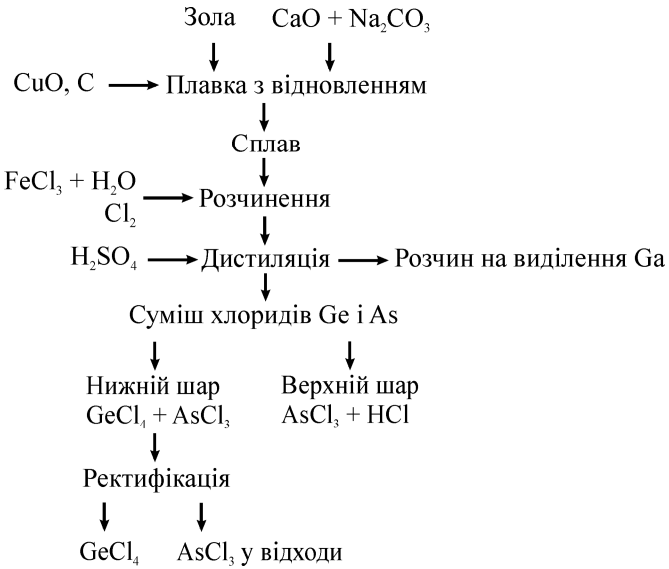


Рис. 13.5. Спрощена схема виділення Ge із вугільної золи.

13.8. Електрохімічні властивості

З огляду на низьку розчинність сполук германію у воді та не оборотність хімічних реакцій на його поверхні експериментально визначають лише стаціонарні потенціали металу, які, до того ж, погано відтворюються. Це пов'язано зі значним впливом розчиненого кисню на потенціал германійового електроду. При видаленні кисню з електроліту стаціонарний потенціал германію змінюється від –0,05 В до –0,15 В (н.в.е), що наближено відповідає значенню стандартного електродного потенціалу (–0,182 В) реакції

$$Ge + 3H_2O \leftrightarrows H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e$$

Дослідження в очищених від слідів домішок розчинах довели, що стаціонарний потенціал германію практично не залежить від типу провід-

ності кристалу, його кристалографічної орієнтації, а також вмісту розчиненого в електроліті водню. Стаціонарний потенціал германійового електроду надзвичайно чутливий до pH, причому при збільшенні pH він зсувається у негативний бік. Детальний аналіз впливу різних чинників (перемішування, температура, pH тощо) і експериментальне визначення струму корозії та струмів обміну спряжених реакцій дозволили встановити, що стаціонарний потенціал германію визначається співвідношенням швидкостей двох реакцій: анодної

$$Ge + H_2O \leftrightarrows GeO + 2H^+ + 2e,$$

та катодної – виділення водню. Причому в кислому розчині (pH < 4) утворюється коричньовий оксид GeO, в інтервалі pH 6 – 12 отримують сполуку жовтого кольору GeO, а у досить лужному середовищі (pH≥12,5) можливе утворення сполук Ge (IV).

Таблиця 13.4. – Потенціали окисно-відновних систем Ge.

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та/або рівноважний потенціал *E*, В
Іонні рівноваги	
$H_2GeO_3 = HGeO_3^- + H^+$ $H_2GeO_3/ HGeO_3^-$	$\lg([HGeO_3^-]/[H_2GeO_3]) = -8{,}52 + pH$ pH=8,52
$HGeO_3^- = GeO_3^{2-} + H^+$ $HGeO_3^- / GeO_3^{2-}$	$\lg([GeO_3^{2-}]/[HGeO_3^-]) = -12{,}72 + pH$ pH=12,72
Електродні реакції у розчині	
$Ge^{2+} + 3H_2O = H_2GeO_3 + 4H^+ + 2e$	–0,363 – 0,1182 pH + +0,0295 $\lg([H_2GeO_3]/[Ge^{2+}])$
$Ge^{2+} + 3H_2O = HGeO_3^- + 5H^+ + 2e$	–0,111 – 0,1477 pH + +0,0295 $\lg([HGeO_3^-]/[Ge^{2+}])$
Гетерогенні електродні реакції	
$Ge + H_2O = GeO + 2H^+ + 2e$	– 0,286 – 0,059 pH
$Ge + 2H_2O = GeO_2 + 4H^+ + 4e$	– 0,246 – 0,059 pH
$GeO + H_2O = GeO_2 + 2H^+ + 2e$	–0,206 – 0,059 pH
$Ge^{2+} + H_2O = GeO + 2H^+$	$\lg[Ge^{2+}] = -9{,}69 - 2pH$

Продовження табл. 13.4

$GeO_2 + H_2O = H_2GeO_3$	$\lg[H_2GeO_3]= -4,37$
$GeO_2 + H_2O = HGeO_3^- + H^+$	$\lg[HGeO_3^-]= -12,83 + pH$
$GeO_2 + H_2O = GeO_3^{2-} + 2H^+$	$\lg[GeO_3^{2-}]= -25,60 + 2pH$
$Ge = Ge^{2+} + 2e$	$0,000 + 0,0295 \lg[Ge^{2+}]$
$Ge + 3H_2O = H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e$	$-0,182 - 0,0591$ pH + $+0,0148 \lg[H_2GeO_3]$
$Ge + 3H_2O = HGeO_3^- + 5H^+ + 4e$	$-0,056 - 0,0738$ pH + $+ 0,0148 \lg[HGeO_3^-]$
$Ge + 3H_2O = H_2GeO_3 + 6H^+ + 4e$	$0,132 - 0,0886$ pH $+ 0,0148 \lg[H_2GeO_3]$
$GeO + 2H_2O = H_2GeO_3 + 2H^+ + 2e$	$-0,182 - 0,0591$ pH $+ 0,0148 \lg[H_2GeO_3]$
$GeO + 2H_2O = HGeO_3^- + 3H^+ + 2e$	$-0,056 - 0,0738$ pH + $+ 0,0148 \lg[HGeO_3^-]$
$GeO + 2H_2O = GeO_3^{2-} + 4H^+ + 2e$	$0,132 - 0,0886$ pH $+ 0,0148 \lg[GeO_3^{2-}]$
$GeH_4 = Ge + 4H^+ + 4e$	$-0,867 - 0,0591$pH $- 0,0148$ lgp(GeH_4)

Покриття германієм характеризуються високою корозійною стійкістю і високим коефіцієнтом відбивання, що дає можливість використовувати їх для виготовлення рефлекторів. Електроосадження таких покриттів може застосовуватись в технології виготовлення монокристалічних плівок, що відтворюють кристалічну структуру підкладки і, отже, її напівпровідникові властивості. В поточний час такі напівпровідникові плівки осаджують переважно з газової фази. Хоча стандартний електродний потенціал германію позитивніший, ніж, наприклад, цинку, а перенапруга виділення водню майже така сама, що і на цинковому електроді, але одержати металічний германій у вигляді ощільного осаду з високим виходом за струмом електролізом водних германійвмісних розчинів не вдається, хоча він доволі легко, як і, наприклад, вольфрам, співосаджується в сплав з деякими елементами.

Вперше електроосадження Ge було виконано Вінклером, який відкрив цей елемент. Йому вдалось виділити на платиновому катоді тонку плівку германію з водного розчину солей германієвих кислот за присутності амонію тартрату. Тонкі плівки германію можна також осаджувати електролізом кислих розчинів германатів на фоні тартратів, фосфатів або оксалатів лужних металів, але вони невисокої якості. З огляду на такі властивості осаджуваних покривів увагу привернули неводні електроліти. Покриття значної товщини, добре адгезовані з основою і високим виходом за струмом можна одержувати з розчинів GeI_4 в етиленгліколі, диетиленгліколі або гліцерині при температатурах 60–150 °С, однак піднимати температуру електролізу вище 150 °С недоцільно внаслідок значного випаровування розчинників. Для підвищення стабільності електролітів до їх складу додатково вводять сульфамінову кислоту, а процес осадження ведуть при 50–60 °С та катодній густині струму до10 А/дм^2. Як матеріал аноду застосовують графіт. З розчинів $GeCl_4$ в етиленгліколі осади високої якості одержують при незначному вмісті води, оскільки з підвищенням її кількості осади темніють, а вихід германію за струмом зменшується (внаслідок інтенсифікації парціальної реакції виділення водню). Якість і фізико-механічні властивості покриттів також залежать від концентрації $GeCl_4$ і температури електролізу. При вмісті $GeCl_4$ 1–1,4 об. % і 18–60 °С утворюється лише незначна кількість чорного осаду Ge і велика кількість водню. З підвищенням концентрації $GeCl_4$ якість осаду поліпшується і підвищується його чистота, але кількість не змінюється, а з підвищенням температури – зростає і вихід за струмом, хоча при цьому збільшується і випаровування летких компонентів електроліту. В оптимальних умовах (3–4 об. % $GeCl_4$; 50–60 °С; 0,2 А/дм^2) вихід Ge за струмом становить близько 0,5%, але найліпші результати одержують при застосуванні в ролі розчинника пропіленгликолю, який менше поглинає вологу. Так, наприклад, при електролізі розчину, що містив 7 об. % $GeCl_4$ в пропіленгликолі, можна осадити блискуче покриття германієм товщиною до 120 мкм з ВС близько 0,8%. Для електролітичного германіювання використовують і спиртові розчини, зокрема, змішаний розчинник CH_3OH –

H_2O має задовільну електрохімічну стійкість в широкому діапазоні поляризації. Рентгенографічні досліження показали, що електролітичні осади германію мають аморфну структуру, яка після прогрівання при температурі 200 °С переходить у кристалічну з *p*-типом провідності.

13.9. Використання германію

Технологічне використання германію починається з 1948 р, коли був створений перший напівпровідниковий транзистор на германії. Пізніше йому на заміну прийшов більш доступний силіцій, тому зараз германій використовують лише у галузях, де він суттєво перевершує силіцій за властивостями. Це, по-перше, техніка, що працює у інфрачервоному діапазоні (λ = 3–5 мкм), де германій є абсолютно прозорим матеріалом. Фотоелектричні перетворювачі, фототранзистори і фотодіоди на основі Ge відрізняються високою ефективністю. Германій з домішками In використовують у низькотемпературних термометрах, що працюють при температурі рідкого гелію. GeO_2 використовують у виробництві оптиковолоконних кабелів, спеціального скла з високим показником заломлення, а також як каталізатор у виробництві поліефірних матеріалів.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази германію.
2. Наведіть типові реакції германію з простими речовинами.
3. Охарактеризуйте бінарні сполуки е германію з гідрогеном.
4. Надайте характеристику бінарним сполукам з оксигеном.
5. Охарактеризуйте галогеніди германію.
6. Надайте характеристику солям оксигенвмісних кислот.
7. Які халькогеніди германію відомі?
8. Які комплексні сполуки германію відомі? Які з них мають промислове значення?
9. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 13.4.
10. Які галузі застосування германію?

Розділ 14. Хімія Se і Te

У 1782 р. гірничий інспектор Мюллер досліджував золотовмісну руду одного з родовищ Австро-Угорщини. Виділений з цієї руди новий елемент лише через 16 років отримав назву ***телура*** (лат. телус – земля) на честь золотовмісного мінерала (землі, як тоді казали), з якого він був виділений. Назву елементу давав не сам винахідник, а інший відомий хімік того часу – Мартин Клапрот. Дещо пізніше, у 1817 р. шведський хімік Берцеліус досліджував один із промислових методів отримання сульфатної кислоти і отримав сполуку нового елемента, дуже схожого на телур. З'ясувалося, що у рудах новий елемент є супутником телура, так само як Місяць є супутником Землі. Звідси і з'явилася назва елемента – ***селен*** (грец. селене – Місяць).

14.1. Розповсюдження елементів у природі

Загальний вміст селену і телуру у земній корі складає $6 \cdot 10^{-5}$ % і $1 \cdot 10^{-6}$ % відповідно. Відомо більше 80 мінералів Se і більше 110 у Te, однак внаслідок низького вмісту елементів у земній корі, а також ізоморфізму з сульфуром ці елементи не утворюють власних родовищ і видобуваються лише при комплексній переробці сульфідної сировини. У табл. 14.1 наведено вміст Se і Te (%) у деяких промислово важливих мінералах.

Крім лінії спорідненості з сульфуром, простежується й лінія геохімічної спорідненості з купрумом, адже накопичення у рудах Cu супроводжується концентруванням в них, зокрема, і Se.

Таблиця 14.1 – Вміст селену і телуру (%) в деяких мінералах-носіях

Мінерал	Se	Te
Галеніт	0,1–20,0	0,0 – 0,37
Молібденіт	0,0 – 0,1	0,04
Сірка вулканічна	0,1–5,2	0,18
Халькопірит	0,0 – 0,1	0,05
Пірит	0,0 –3,0	0,0 – 0,1
Пірротин	0,0 – 0,01	0,01
Сфалерит	0,0 – 0,01	0,02
Бісмутин	0,02–8,8	0,5
Антімонит	0,0 – 0,03	–
Уранова смолка	0,04	–
Арсенопірит	0,0 – 0,01	0,0 – 0,2
Кіновар	0,0 – 0,4	–
Магнетит	сліди	сліди
Гідроксиди феруму	0,0 – 0,02	–
Сірка	0,2	–
Касситерит	–	1,4

Підтверджені запаси телуру на 1991 р. складали 40 тис. т, з яких 80 % припадало на родовища купруму і 20 % – на поліметалічні родовища. Запаси Se у родовищах купруму складали 129 тис. т. Значна частина запасів цих елементів знаходиться на території трьох країн – Чилі (26 % Se і 28 % Te), США (15 і 19 %) і Канади (12 і 6 %). Видобування ж руд, що містять Se і Te, відбувається у 38 країнах, серед яких домінують країни Америки (Чилі, США, Мексика) та Азії (Філіппіни, Малайзія).

Внаслідок недосконалої технології видобування Se і Te великі кількості цих елементів втрачаються. Так, з піритними концентратами на переробні комбінати кожен рік потрапляє 4 тис. т селену (при середньому вмісті 10 г/т) і весь цей селен втрачається. Кількість селену в піриті, що викидається у відвали збагачувальних фабрик, у декілька разів перевищує промисловий попит на нього.

14.2. Будова атома

Електронну конфігурацію атомів цих елементів, що належать до VI А підгрупи періодичної системи, а також інші характеристики елементів наведено у табл. 14.2.

Таблиця 14.2 – Деякі характеристики елементів Se і Te

Характеристика	Селен	Телур
Електронна конфігурація	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$
Атомний радіус, нм	0,117	0,137
Електронегативність	2,4	2,1
Іонний радіус, нм		
E^{2-}	0,184	0,207
E^{4+}	0,064	0,111
E^{6+}	0,056	0,070
Потенціал іонізації I_1, еВ	9,75	9,01

Такі електронні конфігурації зумовлюють неметалічні властивості обох елементів, хоча за цими властивості Te значно поступається Se через суттєве збільшення атомного радіусу.

Для всіх представників підгрупи у сполуках характерні парні ступені окиснення. Найбільш стабільним ступенем окиснення для Se і Te є +4. Стабільність ступенів окиснення –2 і +6 у ряду S – Se – Te закономірно зменшується. Сполуки Se (–2) і Te (–2) у реакціях виступають як енергійні відновники, тоді як Se (+6) і Te (+6) – сильні окисники. Характерними координаційними числами обох елементів у сполуках є 4 і 6, причому через появу заповнених *d*-підрівнів ці елементи легше за оксиген і сульфур утворюють комплекси (переважно аніонні).

На сьогодні підтверджено існування 6 стабільних ізотопів у Se і 8 у Te, причому в обох елементів стабільними є більш важкі ізотопи.

14.3. Фізичні властивості

За атмосферного тиску селен має декілька нестабільних поліморфних модифікацій: аморфну червону, скловидну чорну, моноклінну і ромбічну

червону, а також стійку гексагональну сіру. Телур існує лише у кристалічній гексагональній модифікації. Асоціації атомів у різних модифікаціях селену мають форму поліатомних кіл складу Se_8, або нескінченних спіралеподібних ланцюгів; у телуру відома лише друга форма. В аморфних модифікаціях подібні структури орієнтовані хаотично, а у кристалічних – увздовж однієї осі. Тому кристалічні структури мають низькі температури плавлення (табл. 14.3), а також сильну анізотропію електричної провідності, яка у 5 разів вище уздовж осі упорядкування, аніж у перпендикулярному напрямі.

Таблиця 14.3 – Фізичні властивості Se і Te у порівнянні з властивостями S

Характеристика	S	Se	Te
Густина, г/см^3	2,085	4,807	6,33
$t_{пл}$, °C	119,3	217	449,8
Питомий електричний опір, Ом·м	$2\cdot10^{21}$	$2{,}5\cdot10^{5}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$
Ширина забороненої зони, еВ	–	2,03	0,33

Селен і телур належать до напівпровідників *p* типу, мають фоточутливість, що використовують при виготовленні відповідних приладів. Однак телур майже не використовується у цій галузі через малу ширину забороненої зони.

Селен є летким елементом; телур значно поступається йому за цією ознакою.

14.4. Хімічні властивості простих речовин

Елементні селен і, меншою мірою, телур хімічно активні, особливо аморфні та диспергровані (пил, порошок). Основні схеми реакцій Se і Te представлено на рис. 14.1.

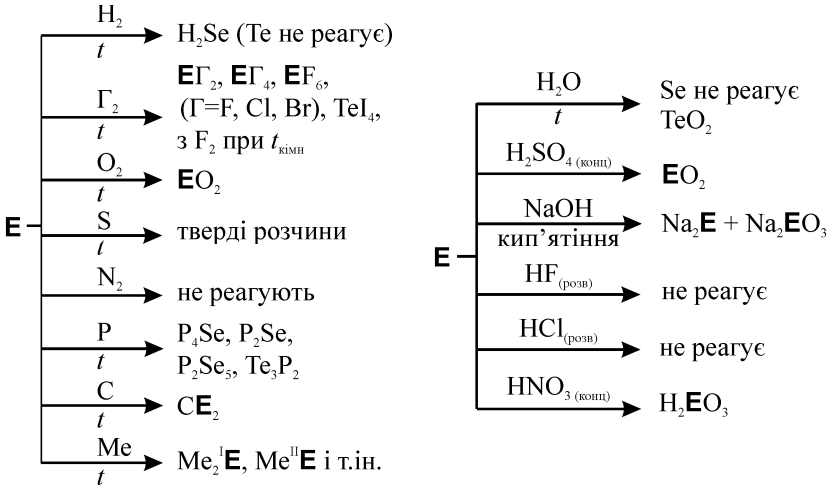
З водою порошкоподібні Se і Te реагують при нагріванні (селен) та кип'ятінні (телур)

$$3Se + 3H_2O \rightarrow 2H_2Se + H_2SeO_3$$

$$Te + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + TeO_2$$

Кислоти-неокисники обидві прості речовини не розчиняють через їх переважно неметалічний характер. Концентровані H_2SO_4 і HNO_3 переводять Se у H_2SeO_3, тоді як телур реагує з концентрованою HNO_3 інакше. При цьому телур (+4) демонструє прояв основних властивостей

$$2Te + 9HNO_3 \rightarrow Te_2O_3(OH)NO_3 + 8NO_2 + 4H_2O$$



а *б*

Рис. 14.1. Схеми реакцій елементів з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

Сильними окисниками Se і Te переводяться у сполуки Se (+6) та Te (+6), причому окиснення можна провести як у лужному, так і у кислому середовищі

$$Se + 3KNO_3 + 2KOH \xrightarrow{t=350-400\,^\circ C} K_2SeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

$$Se + 2NaOH_{(розв)} + 3H_2O_{2(конц)} \xrightarrow{кімн.\,t} Na_2SeO_4 + 4H_2O$$

$$Te + 2NaOH_{(розв)} + 3H_2O_{2(конц)} \xrightarrow{кімн.\,t} Na_2H_4TeO_6 + 2H_2O$$

$$Te + 6HClO_3 + 12H_2O \rightarrow 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$$

Якщо для сірки диспропорціонування характерне лише у лужному середовищі, то Se і Te спроможні реагувати за подібною схемою з солями Ag і Au у нейтральному середовищі

$$3Se + 4AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Ag_2Se + H_2SeO_3 + 4HNO_3$$

Se і Te здатні утворювати змішані поліхалькогеніди складу $M_2S_x\mathbf{E}_y$, де M – лужний метал, **E** = Se чи Te. Відмінність між елементами полягає у спроможності Se реагувати з розчином M_2S з утворенням поліхалькогенідів, в яких $x = 1$ і $y < 3$. Телур не реагує з M_2S, але розчиняється у полісульфідах з утворенням, наприклад, Na_2TeS_3 ($x = 3$, $y = 1$).

Розчини ціанідів лужних металів при нагріванні розчиняють селен, у той час як на телур вони не діють

$$NaCN + Se \rightarrow NaSeCN$$

14.5. Бінарні сполуки

14.5.1. Сполуки з оксигеном

Для Se і Te відомі оксиди складу $\mathbf{E}O_2$ та $\mathbf{E}O_3$, яким відповідають кислоти $H_2\mathbf{E}O_3$ і $H_2\mathbf{E}O_4$. Інші оксиди ($\mathbf{E}O$ і $\mathbf{E}_2O_5$) не мають практичного значення, оскільки утворюються лише у спеціальних умовах. Деякі характеристики основних оксидів халькогенів наведено у табл. 14.4.

Таблиця 14.4 – Властивості ді- і триоксидів халькогенів

Властивості	SO_2	SeO_2	TeO_2	SO_3	SeO_3	TeO_3
ΔH_f°, кДж/моль	–297	–226	–323	–395	–167	–348
Густина, г/см^3	2,93	3,95	6,07	1,9 $_{(р)}$	3,6	5,06
$t_{пл}$, °C	–75	340	733	17	121	–

SeO_2 – безбарвні кристали, що утворюються при спалюванні селену на повітрі, або при зневодненні H_2SeO_3. Цей оксид є летким, але через меншу стабільність за аналогічні сполуки S і Te його пара розкладається при 550 °C. У надлишку ж O_2 SeO_2 стабілізується та існує навіть при 1000 °C. При розчиненні оксиду у воді або лужному середовищі утворюються відповідно кислота H_2SeO_3 або її солі.

На відміну від SO_2, селен діоксид є сильним окисником і відновлення відбувається до простої речовини

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + Se$$

Телур діоксид отримують аналогічно SeO_2, але TeO_2 – негігроскопічна і нелетка сполука. Леткість TeO_2 підвищується у присутності водяної пари.

Телур (+4) оксид проявляє амфотерні властивості, причому з концентрованими сильними кислотами він утворює оксосолі (виняток – HCl)

$$TeO_2 + 2KOH_{(конц)} \rightarrow K_2TeO_3 + H_2O$$

$$2TeO_2 + H_2SO_{4\,(конц)} \rightarrow Te_2O_3SO_4 + H_2O$$

$$TeO_2 + 4HCl_{(конц)} \rightarrow TeCl_4 + 2H_2O$$

Сильні відновники переводять TeO_2 у просту речовину, а окисники – у похідні Te (+6)

$$TeO_2 + 2H_2 \xrightarrow{t=1000\,^\circ C} Te + 2H_2O$$

$$3TeO_2 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl \rightarrow 3H_2TeO_4 + 2KCl + 2CrCl_3 + H_2O$$

Триоксиди Se і Te одержують шляхом дегідратації відповідних гідроксидів. Однак TeO_3 можна отримати простим нагріванням H_6TeO_6 до 300–320 °C, тоді як SeO_3 за цих умов розкладається на SeO_2 і O_2. Одержати SeO_3 можна у присутності речовин, що поглинають воду (P_2O_5 тощо), та при зниженому тиску.

Властивості триоксидів помітно різняться: SeO_3 є летким, гігроскопічним і проявляє сильні окисні властивості; TeO_3 – нелеткий, негігроскопічний, реагує з розчинами лугів лише при нагріванні, окисні властивості виражені слабо.

14.5.2. Сполуки з галогенами

Галогеніди Se і Te – леткі ковалентні сполуки, причому лише з флуором утворюються вищі галогеніди SeF_6 і TeF_6. Їх синтез відбувається через взаємодію простих речовин при кімнатній (Se), або підвищеній (Te) температурі. На відміну від SF_6, гексафториди селену і, особливо, телуру більш реакційноздатні

$$TeF_6 + 6H_2O \rightarrow H_6TeO_6 + 6HF$$

Технологічно важливі сполуки з галогенами мають склад $\mathbf{E}Г_4$; їх стабільність зменшується у ряду F – Cl – Br – I. Тверді $\mathbf{E}Г_4$ мають солеподібну будову – $[\mathbf{E}Г_3]Г$, тому їх розплави проводять електричний струм. Цікаво, що такі сполуки можуть виступати як донором, так і акцептором галогенід-іона

$$\mathbf{E}Cl_4 + AlCl_3 \rightarrow (\mathbf{E}Cl_3)[AlCl_4]$$

$$\mathbf{E}Cl_4 + 2HCl_{(г)} \xrightarrow{t=0\ °C\ у\ HCl_{(конц)}} H_2[\mathbf{E}Cl_6]$$

Тетрафториди – агресивні сполуки (реагують зі склом), сильні фторуючі агенти. Так, SeF_4 використовується для одержання фторидів інших елементів, у тому числі й селену

$$TeO_2 + 2SeF_4 \rightarrow TeF_4 + 2SeOF_2$$

Тетрахлориди обох елементів менш агресивні за фториди, але дуже гігроскопічні. Поглинаючи воду, вони частково гідролізують

$$\mathbf{E}Cl_4 + H_2O \rightarrow \mathbf{E}OCl_2 + 2HCl$$

У технологічних схемах одержання Se і Te тетрахлориди використовуються при екстракції деякими органічними розчинниками. Як хлорувальні агенти використовуються не $\mathbf{E}Cl_4$, а оксохлориди $\mathbf{E}OCl_2$.

Серед нижчих галогенідів селену відомі $Se_2Г_2$, тоді як телур утворює дігалогеніди складу $TeГ_2$. Se_2Cl_2 можна отримати за реакцією

$$3Se + SeO_2 + 4HCl \rightarrow 2Se_2Cl_2 + 2H_2O$$

Він легко диспропорціонує на Se і $SeCl_4$, але переганяється при зниженому тиску в присутності надлишку Se, що використовується у технології для очищення селену від домішок.

14.5.3. Сполуки з гідрогеном

Газоподібні $H_2\mathbf{E}$ можна отримати дією кислот або гарячої води на селеніди чи телуриди металів, наприклад

$$Na_2\mathbf{E} + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2\mathbf{E}\uparrow$$

Іншим шляхом синтезу H_2Te є електроліз сульфатної кислоти з телуровим катодом при охолодженні до 0 °С.

Деякі властивості цих безбарвних сильно отруйних сполук наведено у табл. 14.5.

Таблиця 14.5 – Властивості H_2Se і H_2Te

Характеристика	H_2Se	H_2Te
ΔH_f°, кДж/моль	30	99
$t_{пл}$, °С	−66	−51
$t_{кип}$, °С	−41	−2
Розчинність у воді при 15 °С, моль/л	0,096	0,1
Константа дисоціації у водному розчині K_1	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-3}$

$H_2\mathbf{E}$ термодинамічно нестабільні ($\Delta H_f^\circ > 0$): розкладання H_2Te на елементи спостерігається вже при 0 °С, а H_2Se – при 150 °С. У водних розчинах сполуки поводять себе як слабкі кислоти, які при нейтралізації утворюють кислі (NaHSe) та середні (Na_2Se) солі.

У газоподібному стані та у розчині H_2E поводять себе як сильні відновники; відновна активність монотонно збільшується в ряду H_2S – H_2Se – H_2Te

$$2H_2Se + 3O_2 \xrightarrow{\text{спалювання на повітрі}} 2SeO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2Se + 2CuSO_4 \rightarrow Cu_2Se + Se + 2H_2SO_4$$

14.5.4. Селеніди і телуриди

Усі сполуки Se і Te з металами можна поділити на декілька типів:

1) селеніди і телуриди лужних та лужноземельних металів з переважно іонним типом зв’язку;

2) селеніди і телуриди перехідних металів, за винятком підгрупи Zn, з ковалентно-металічним зв’язком;

3) сполуки з As, Sb і Bi з ковалентним типом зв'язку;

4) селеніди і телуриди елементів підгрупи Zn.

Сполуки першого типу добре розчиняються у воді, окиснюються у вологому повітрі з виділенням елементного Se чи Te

$$Na_2\mathbf{E} + H_2O \xrightarrow{\text{гідроліз}} NaH\mathbf{E} + NaOH$$

$$2Na_2\mathbf{E} + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2\mathbf{E} + 4NaOH$$

До цієї групи можна віднести велику кількість однорідних (Se_n^{2-}, Te_n^{2-}) та змішаних (SSe_n^{2-}, $SeTe^{2-}$ тощо) поліхалькогенідів.

Халькогеніди другого типу нерозчинні у воді і за властивостями більше нагадують метали.

Характерною особливістю халькогенідів третього типу є анізотропія властивостей, пов'язана з будовою кристалічних граток цих сполук. За електричними властивостями їх можна розділити на високоомні (халькогеніди P, As і Sb_2Se_3) та низькоомні (Sb_2Te_3, Bi_2Se_3 і Bi_2Te_3). Високоомні халькогеніди мають перспективні фотоелектричні властивості, а низькоомні – термоелектричні (табл. 14.6), що зумовлює їх використання у напівпровідниковій техніці.

Таблиця 14.6 – Деякі властивості халькогенідів металів 5А підгрупи

Характеристика	Sb_2S_3	Sb_2Se_3	Sb_2Te_3	Bi_2S_3	Bi_2Se_3	Bi_2Te_3
ΔH_f°, кДж/моль	–151	–128	–51	–149	–140	–100
Ширина забороненої зони ΔE, еВ	1,75	1,2	0,3	1,3	0,35	0,15
Електрична провідність σ, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$	$5{,}5\cdot10^{-8}$	10^{-6}	$3\cdot10^{3}$	10^{-6}	$2\cdot10^{3}$	$5\cdot10^{2}$
Коефіцієнт термо-ЕРС α, мкВ/°С	10^{3}	$1{,}2\cdot10^{3}$	89	$-7{,}5\cdot10^{2}$	-10^{2}	$2{,}4\cdot10^{2}$

До четвертого типу халькогенідів належать сполуки Zn, Cd і Hg, що мають напівпровідні властивості (з провідністю як *p*-, так і *n*-типу) і відносяться до так званих алмазоподібних напівпровідників $A^{II}B^{VI}$. Порошкоподі-

бні халькогеніди цього типу використовують як люмінофори; їх одержання базується на синтезі з чистих компонентів або на осадженні з розчину

$$ZnSO_4 + H_2Se \rightarrow ZnSe\downarrow + H_2SO_4$$

14.6. Оксигенвмісні кислоти та їх солі

Найважливіші характеристики кислот Se і Te у порівнянні з відповідними кислотами сульфуру (табл. 14.7) свідчать, що кислоти Se (+4) і Te (+4) належать до слабких, на відміну від H_2SO_3, яка є кислотою середньої сили. Проте їх окисні властивості сильніші

$$H_2\mathbf{E}O_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow \mathbf{E}\downarrow + 2H_2SO_4$$

Таблиця 14.7 – Порівняльні характеристики кислот S, Se і Te

Сполука	Константа дисоціації, K_1	Окисно-відновна характеристика	ΔH_f°, кДж/моль
H_2SO_3	$1{,}6\cdot10^{-2}$	Сильний відновник, слабкий окисник ($E°$ = 0,45 В)	–609
H_2SeO_3	$3{,}5\cdot10^{-3}$	Слабкий відновник, відносно сильний окисник ($E°$ = 0,74 В)	–512
H_2TeO_3	$3{,}0\cdot10^{-3}$	Слабкий відновник, відносно сильний окисник ($E°$ = 0,53 В)	–595
H_2SO_4	$>10^{-1}$	Сильний окисник лише при високій концентрації ($E°$ = 0,17 В)	–811
H_2SeO_4	$\sim10^{-1}$	Сильний, але повільно діючий окисник ($E°$ = 1,15 В)	–538
H_6TeO_6	$6{,}8\cdot10^{-7}$	Проявляє окисні властивості, але діє повільно ($E°$ = 0,40 В)	–1283

Таке співвідношення сили і окисної активності зберігається і для кислот елементів у ступені окиснення +6. Слід лише зазначити, що пряме порівняння сили кислот у орто- (H_6TeO_6) та метаформах (H_2SO_4 і H_2SeO_4) некоректне; однак метателурова кислота майже нерозчинна у воді і оцінити константу її дисоціації досить складно.

Аналіз значень ΔH_f° свідчить, що всі вказані кислоти термодинамічно стійкі. Це твердження справедливе лише частково: сполуки стійкі до розкладу на елементи, однак розклад на оксид і воду для кислот $H_2\mathbf{E}O_3$ проходить значно легше, про що свідчить таке рівняння:

$$H_2O + TeO_2 \rightarrow H_2TeO_3,\ \Delta H^\circ = -4{,}4\ \text{кДж}$$

Селенатна кислота H_2SeO_4 за властивостями нагадує сульфатну; найбільш зручним способом її отримання є такий:

$$Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4 + 2AgBr$$

На відміну від H_2SO_4, концентрована селенатна кислота розчиняє Pd, Ag і Au

$$2Au + 6H_2SeO_4 \rightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O,$$

а суміш з $HCl_{(конц)}$ діє подібно до суміші $HNO_{3\,(конц)} + HCl_{(конц)}$.

Ортотелурова кислота H_6TeO_6 за структурою значно відрізняється від сульфатної та селенатної кислот: вона побудована з октаедрів (у центрі – атом Te; у вершинах – групи OH^-), тоді як дві інші кислоти містять тетраедри з атомами S чи Se у центрі та атомами оксигену у вершинах. За окисними властивостями ця кислота значно поступається селенатній

$$H_6TeO_6 + 2HCl_{(конц)} \rightarrow H_2TeO_3 + Cl_2 + 3H_2O$$

$$2H_6TeO_6 + 3N_2H_4 \rightarrow 2Te + 3N_2 + 12H_2O$$

Солі H_2SeO_3 і H_2TeO_3 можна отримати взаємодією цих кислот або SeO_2 і TeO_2 з лугами, оксидами або карбонатами. Наприклад

$$H_2SeO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SeO_3 + H_2O + CO_2$$

Солі лужних металів добре розчиняються у воді, а солі інших металів майже нерозчинні. Загальні властивості селенатів (+4) та телуратів (+4) такі.

1. При нагріванні на повітрі (700 °C) солей лужних металів відбувається окиснення

$$2Na_2\mathbf{E}O_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2\mathbf{E}O_4$$

2. При нагріванні більшості солей в інертній атмосфері спостерігається розклад на оксиди

$$Zn\mathbf{E}O_3 \rightarrow ZnO + \mathbf{E}O_2$$

3. Термічна стійкість солей E (+4) у ряду S – Se – Te збільшується; деякі солі телуру (+4) плавляться без розкладання.

Селенати (+6) за більшістю властивостей подібні до сульфатів. Але, на відміну від сульфатів, селенати (+6) відносно легко розкладаються з утворенням селенатів (+4)

$$2Na_2SeO_4 \xrightarrow{t=500\,^\circ C} 2Na_2SeO_3 + O_2$$

Більшість телуратів (+6) є похідними H_6TeO_6, тому вони суттєво відрізняються від сульфатів та селенатів. Серед телуратів є кислі солі (KH_5TeO_6, $Cu_2H_2TeO_6$) і середні (Ag_6TeO_6), причому останні отримують лише «сухим» шляхом. При нейтралізації телурової кислоти розчином лугу утворюються переважно тетрагідротелурати

$$H_6TeO_{6\,(конц)} + 2KOH_{\,(конц)} \rightarrow K_2H_4TeO_6 + 2H_2O$$

У воді розчиняються лише гідротелурати лужних металів і частково лужноземельних. При зневодненні таких солей утворюються полімерні метателурати, нерозчинні у воді, розведених кислотах чи лугах. При температурах вище за 350 °C починається термічне розкладання з утворенням телуратів (+4)

$$K_2H_4TeO_6 \xrightarrow{t=275-330\,^\circ C} K_2TeO_4 + 2H_2O$$

$$2K_2H_4TeO_6 \xrightarrow{t=500-600\,^\circ C} 2K_2TeO_3 + O_2 + 4H_2O$$

14.7. Способи одержання

Особливості поведінки Se і Te при переробці мінеральної сировини пов’язані з тим, що у пірометалургійних процесах селеніди і телуриди металів окиснюються до відповідних діоксидів. Леткий діоксид селену більшою мірою переходить у газову фазу, тоді як TeO_2 переважно залишається

у твердій фазі. У промисловості головним джерелом видобування Se і Te є анодні шлами електролітних заводів з виробництва Cu.

У теперішній час анодні шлами – основна селенова і телурова сировина, з якої, наприклад, у США видобувається біля 90 % селену. Se і Te в шламі (з якого вони вилучаються разом із аурумом і аргентумом) знаходяться у вигляді селенідів і телуридів (табл. 14.8).

Таблиця 14.8 – Приблизний склад анодного шламу

Елемент	Вміст, %	Елемент	Вміст, %
Cu	10 –27	Sb	0,2–3,0
Au	0,8 – 4,2	As	0,1– 0,6
Ag	30 – 50	Pb	3–11
Se	3–14	Fe	0,3– 0,5
Te	0,3–3,0	Ni	0,2– 0,9
Bi	0,1–1,5	Si	2– 4

Сучасні методи переробки шламів мають на меті, у першу чергу, виділення Au і Ag у вигляді їх сплаву (метал Доре), однак перед цим видаляють Cu, Se і Te. При цьому метод сульфатизації є основним (рис. 14.2).

Анодний шлам сульфатують концентрованою H_2SO_4 при 260 °C, або розведеною кислотою при 80–90 °C та інтенсивній аерації. Завдяки перебігу однієї з реакцій

$$Cu + 2H_2SO_{4\,(конц)} \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2Cu + 2H_2SO_{4\,(розв)} + O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

вміст Cu у шламі зменшується до 1–3 %.

Після видалення купруму шлам випалюють у тунельній печі при 700 °C, при цьому Se і Te поводять себе по-різному. Сполуки селену під час випалу переходять у леткий SeO_2, тоді як телуриди окиснюються з утворенням нелетких телуратів (+4). Наприклад:

$$Ag_2Se + O_2 \rightarrow 2Ag + SeO_2$$

$$2Ag_2Te + 3O_2 \rightarrow 2Ag_2TeO_3$$

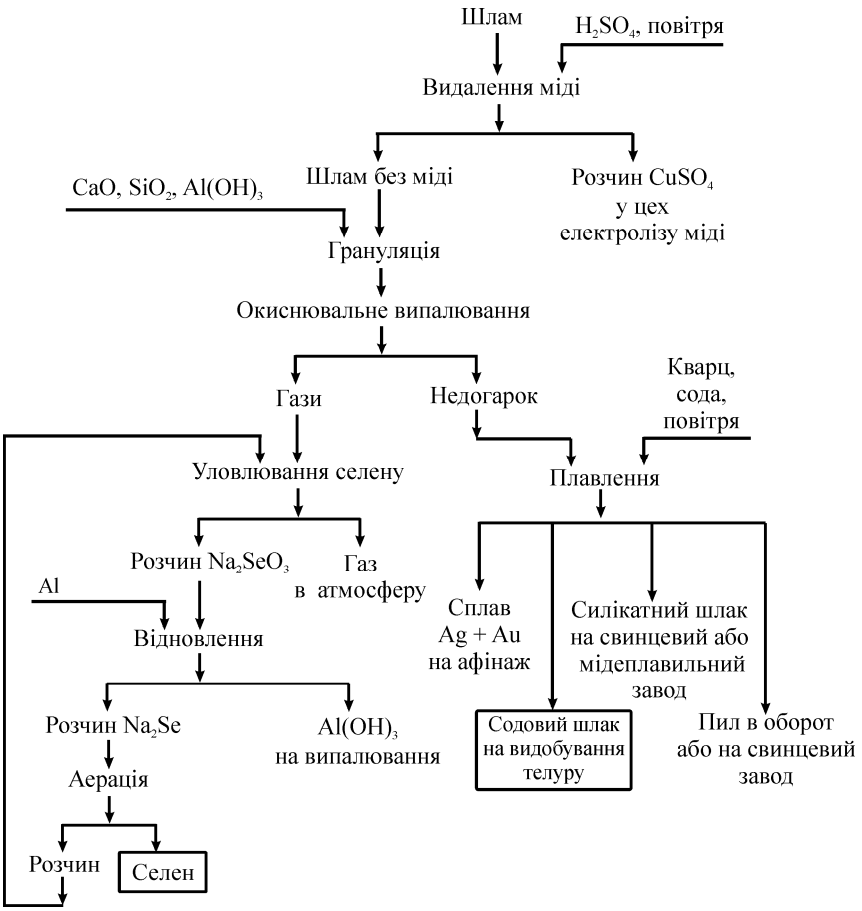


Рис. 14.2. Принципова схема переробки анодних шламів Cu–Ni виробництва методом сульфатації

SeO_2 легко відганяється за цих умов (95–97 %) і вловлюється у скрубберах, а основна маса телуру залишається в недогарку. Подальше отримання селену пов'язане з відновленням SeO_2 у кислому або лужному середовищах. Перший процес відбувається в одну стадію

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4,$$

але отриманий селен містить до 1,5 % домішок.

При використанні лужних розчинів схема відновлення змінюється. На першому етапі відбувається відновлення Se (+4) у Se (–2), а на другому – окиснення Se (–2) у Se (0)

$$3SeO_3^{2-} + 6Al + 6OH^- \rightarrow 3Se^{2-} + 6AlO_2^- + 3H_2O$$

$$2Se^{2-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Se + 4OH^-$$

У лужному методі вдається отримати більш чистий селен (0,5–1 % домішок) завдяки переводу S і As у нерозчинні $CaSO_4$ та $Ca_3(AsO_4)_2$. Крім того, присутність вапна сприяє металізації Ag, що зменшує його втрати.

Шлами, з яких видалено Cu, переробляють шляхом спікання з содою при 500 –700 °C. При цьому Te переводиться у похідні Te (+4)

$$TeO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2TeO_3 + CO_2$$

$$Ag_2Te + Na_2CO_3 + O_2 \rightarrow Na_2TeO_3 + 2Ag + CO_2$$

Отриманий спек вилуговується водою, а далі нейтралізується розчином HCl для осадження TeO_2

$$Na_2TeO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + TeO_2 + H_2O$$

Далі TeO_2 відновлюють електрохімічно. Для цього TeO_2 розчиняють у лузі та проводять електроліз у невеликих вінілпластових ваннах зі сталевими електродами. Основні процеси при цьому можна описати рівняннями

$$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightarrow Te + 6OH^- \text{ (катод)}$$

$$4OH^- + 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O \text{ (анод)}$$

Завдяки струму високої густини (до 500 А/м^2) телур осаджується на катоді у вигляді порошку, що осипається на дно ванни. Такий чорновий телур містить 2–7 % домішок, тому його додатково очищують у дві стадії. Спочатку в лужному середовищі Te відновлюють алюмінієм, а потім з отриманого розчину аерацією осаджують товарний телур

$$3Te + 2Al + 8NaOH \rightarrow 3Na_2Te + 2NaAlO_2 + 4H_2O$$

$$2Na_2Te + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Te + 4NaOH$$

У різних країнах зустрічаються модифікації наведеної вище схеми отримання Se і Te, але її основні стадії суттєво не змінюються.

14.8. Електрохімічні властивості

Змінний ступінь окиснення Se і Te зумовлює існування декількох окисно-відновних систем у водному розчині, потенціали яких наведено в табл. 14.9.

Таблиця 14.9 – Рівноваги вокисно-відновних системах Se і Te

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та /або рівноважний потенціал *E*, В
Селен Іонні рівноваги	
$H_2Se = HSe^- + H^+$	$\lg[HSe^-]/[H_2Se] = -3{,}74 + pH$
$HSe^- = Se^{2-} + H^+$	$\lg[Se^{2-}]/[HSe^-] = -14{,}01 + pH$
$H_2SeO_3 = HSeO_3^- + H^+$	$\lg[HSeO_3^-]/[H_2SeO_3] = -2{,}57 + pH$
$HSeO_3^- = SeO_3^{2-} + H^+$	$\lg[SeO_3^{2-}]/[HSeO_3^-] = -6{,}58 + pH$
$H_2SeO_4 = HSeO_4^- + H^+$	$\lg[HSeO_4^-]/[H_2SeO_4] = 2{,}05 + pH$
$HSeO_4^- = SeO_4^{2-} + H^+$	$\lg[SeO_4^{2-}]/[HSeO_4^-] = -2{,}05 + pH$
Електродні реакції у розчині	
$H_2Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 6H^+ + 6e$	$0{,}360 - 0{,}059\ pH +$ $+ 0{,}0098 \lg([H_2SeO_3]/[H_2Se])$
$H_2Se + 3H_2O = HSeO_3^- + 7H^+ + 6e$	$0{,}386 - 0{,}069\ pH +$ $+ 0{,}0098 \lg([HSeO_3^-]/[H_2Se])$
$HSe^- + 3H_2O = HSeO_3^- + 6H^+ + 6e$	$0{,}349 - 0{,}059\ pH +$ $+ 0{,}0098 \lg([HSeO_3^-]/[HSe^-])$
$HSe^- + 3H_2O = SeO_3^{2-} + 7H^+ + 6e$	$0{,}414 - 0{,}069\ pH +$ $+ 0{,}0098 \lg([SeO_3^{2-}]/[HSe^-])$
$Se^{2-} + 3H_2O = SeO_3^{2-} + 6H^+ + 6e$	$0{,}276 - 0{,}059\ pH +$ $+ 0{,}0098 \lg([SeO_3^{2-}]/[Se^{2-}])$
$H_2SeO_3 + H_2O = HSeO_4^- + 3H^+ + 2e$	$1{,}090 - 0{,}0886\ pH +$ $+ 0{,}0295 \lg([HSeO_4^-]/[H_2SeO_3])$

Продовження табл. 14.9

$H_2SeO_3 + H_2O = SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$1{,}151 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295\ lg([SeO_4^{2-}]/[H_2SeO_3])$
$HSeO_3^- + H_2O = SeO_4^{2-} + 3H^+ + 2e$	$1{,}075 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295\ lg([SeO_4^{2-}]/[HSeO_3^-])$
$SeO_3^{2-} + H_2O = SeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$	$0{,}880 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295\ lg([SeO_4^{2-}]/[SeO_3^{2-}])$
Гетерогенні електродні реакції	
$H_2Se = Se + 2H^+ + 2e$	$-0{,}399 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295\ lg[H_2Se]$
$HSe^- = Se + H^+ + 2e$	$-0{,}510 - 0{,}0295\ pH - 0{,}0295\ lg[HSe^-]$
$Se^{2-} = Se + 2e$	$-0{,}924 - 0{,}0295\ lg[Se^{2-}]$
$Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e$	$0{,}741 - 0{,}059\ pH + 0{,}0148\ lg[H_2SeO_3]$
$Se + 3H_2O = HSeO_3^- + 5H^+ + 4e$	$0{,}778 - 0{,}0739\ pH + 0{,}0148\ lg[HSeO_3^-]$
$Se + 3H_2O = SeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e$	$0{,}875 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0148\ lg[SeO_3^{2-}]$
Реакції за участю газоподібного H_2Se	
$H_2Se_r = Se + 2H^+ + 2e$	$-0{,}369 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295\ lg p(H_2Se_r)$
$H_2Se_r = H_2Se$	$lg[H_2Se] = -1{,}03 + lg p(H_2Se_r)$
$H_2Se_r = HSe^- + H^+$	$lg[HSe^-] = -4{,}77 + pH + lg p(H_2Se_r)$
$H_2Se_r = Se^{2-} + 2H^+$	$lg[Se^{2-}] = -30{,}01 + 2pH + lg p(H_2Se_r)$
Телур Іонні рівноваги	
$H_2Te = HTe^- + H^+$	$lg[HTe^-]/[H_2Te] = -2{,}64 + pH$
$HTe^- = Te^{2-} + H^+$	$lg[Te^{2-}]/[HTe^-] = -11{,}00 + pH$
$Te^{4+} + 2H_2O = HTeO_2^+ + 3H^+$	$lg[HTeO_2^+]/[Te^{4+}] = 1{,}11 + 3pH$
$HTeO_2^+ + 2H_2O = HTeO_3^- + 2H^+$	$lg[HTeO_3^-]/[HTeO_2^+] = -10{,}90 + 2pH$
$HTeO_3^- = TeO_3^{2-} + H^+$	$lg[TeO_3^{2-}]/[HTeO_3^-] = -7{,}74 + pH$
$H_2TeO_4 = HTeO_4^- + H^+$	$lg[HTeO_4^-]/[H_2TeO_4] = -6{,}17 + pH$
$HTeO_4^- = TeO_4^{2-} + H^+$	$lg[TeO_4^{2-}]/[HTeO_4^-] = -10{,}38 + pH$
Електродні реакції у розчині	
$2H_2Te = Te_2^{2-} + 4H^+ + 2e$	$-0{,}638 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295\ lg([Te_2^{2-}]/[H_2Te]^2)$
$2HTe^- = Te_2^{2-} + 2H^+ + 2e$	$-0{,}795 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295\ lg([Te_2^{2-}]/[HTe^-]^2)$

Продовження табл. 14.9

$2Te^{2-} = Te_2^{2-} + 2e$	$-1{,}445 + 0{,}0295 \lg([Te_2^{2-}]/[Te^{2-}]^2)$
$H_2Te = Te^{4+} + 2H^+ + 6e$	$0{,}132 - 0{,}0197\ pH + 0{,}0098 \lg([Te^{4+}]/[H_2Te])$
$H_2Te + 2H_2O = HTeO_2^+ + 5H^+ + 6e$	$0{,}121 - 0{,}0492\ pH + 0{,}0098 \lg([HTeO_2^+]/[H_2Te])$
$Te_2^{2-} = 2\ Te^{4+} + 10e$	$0{,}286 + 0{,}0059 \lg([Te^{4+}]^2/[Te_2^{2-}])$
$Te_2^{2-} + 6H_2O = 2\ HTeO_3^- + 10H^+ + 10e$	$0{,}402 - 0{,}059\ pH + 0{,}0059 \lg([HTeO_3^-]^2/[Te_2^{2-}])$
$Te_2^{2-} + 6H_2O = 2\ TeO_3^{2-} + 12H^+ + 10e$	$0{,}493 - 0{,}0709\ pH + 0{,}0059 \lg([TeO_3^{2-}]^2/[Te_2^{2-}])$
$Te_2^{2-} + 4H_2O = 2\ HTeO_2^+ + 6H^+ + 10e$	$0{,}273 - 0{,}0354\ pH + 0{,}0059 \lg([HTeO_2^+]^2/[Te_2^{2-}])$
$Te^{4+} + 4H_2O = H_2TeO_4 + 6H^+ + 2e$	$0{,}920 - 0{,}1773\ pH + 0{,}0295 \lg([H_2TeO_4]/[Te^{4+}])$
$HTeO_2^+ + 2H_2O = H_2TeO_4 + 3H^+ + 2e$	$0{,}953 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295 \lg([H_2TeO_4]/[HTeO_2^+])$
$HTeO_3^- + H_2O = H_2TeO_4 + H^+ + 2e$	$0{,}631 - 0{,}0295\ pH + 0{,}0295 \lg([H_2TeO_4]/[HTeO_3^-])$
$HTeO_3^- + H_2O = HTeO_4^- + 2H^+ + 2e$	$0{,}813 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295 \lg([HTeO_4^-]/[HTeO_3^-])$
$TeO_3^{2-} + H_2O = HTeO_4^- + H^+ + 2e$	$0{,}584 - 0{,}0295\ pH + 0{,}0295 \lg([HTeO_4^-]/[TeO_3^{2-}])$
$TeO_3^{2-} + H_2O = TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$	$0{,}892 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295 \lg([TeO_4^{2-}]/[TeO_3^{2-}])$
Гетерогенні електродні реакції	
$Te + 2H_2O = TeO_2 + 4H^+ + 4e$	$0{,}521 - 0{,}0591\ pH$
$TeO_2 + H_2O = TeO_3 + 2H^+ + 2e$	$1{,}020 - 0{,}0591\ pH$
$Te^{4+} + 2H_2O = TeO_2 + 4H^+$	$\lg[Te^{4+}] = -3{,}16 - 4pH$
$HTeO_2^+ = TeO_2 + H^+$	$\lg[HTeO_2^+] = -2{,}07 - pH$
$TeO_2 + H_2O = HTeO_3^- + H^+$	$\lg[HTeO_3^-] = -12{,}96 + pH$
$TeO_2 + H_2O = TeO_3^{2-} + 2H^+$	$\lg[TeO_3^{2-}] = -20{,}71 + 2pH$

Закінчення табл. 14.9

$TeO_3 + H_2O = H_2TeO_4$	$\lg[H_2TeO_4]= 0{,}00$
$TeO_3 + H_2O = HTeO_4^- + H^+$	$\lg[HTeO_4^-]= -6{,}17 + pH$
$TeO_3 + H_2O = TeO_4^{2-} + 2H^+$	$\lg[TeO_4^{2-}]= -16{,}55 + 2pH$
$H_2Te = Te + 2H^+ + 2e$	$-0{,}739 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0295 \lg[H_2Te]$
$Te_2^{2-} = 2\ Te + 2e$	$-0{,}840 - 0{,}0295 \lg[Te_2^{2-}]$
$Te = Te^{4+} + 4e$	$0{,}568 + 0{,}0148 \lg[Te^{4+}]$
$Te + 2H_2O = HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e$	$0{,}551 - 0{,}0443\ pH + 0{,}0148 \lg[HTeO_2^+]$
$Te + 3H_2O = HTeO_3^- + 5H^+ + 4e$	$0{,}713 - 0{,}0737\ pH + 0{,}0148 \lg[HTeO_3^-]$
$Te + 3H_2O = TeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e$	$0{,}827 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0148 \lg[TeO_3^{2-}]$
$TeO_2 + 2H_2O = H_2TeO_4 + 2H^+ + 2e$	$1{,}020 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295 \lg[H_2TeO_4]$
$TeO_2 + 2H_2O = HTeO_4^- + 3H^+ + 2e$	$1{,}202 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295 \lg[HTeO_4^-]$
$TeO_2 + 2H_2O = TeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$1{,}509 - 0{,}1182\ pH + 0{,}0295 \lg[TeO_4^{2-}]$
Реакції за участю газоподібного H_2Te	
$H_2Te_г = H_2Te$	$\lg(p(H_2Te_г)/[H_2Te])= 0{,}73$
$H_2Te_г = HTe^- + H^+$	$\lg(p(H_2Te_г)/[HTe^-])= 3{,}37 - pH$
$H_2Te_г = Te^{2-} + 2H^+$	$\lg(\lg p(H_2Te_г)/[Te^{2-}])= 14{,}38 - 2pH$
$2H_2Te_г = Te_2^{2-} + 4H^+ + 2e$	$-0{,}595 - 0{,}1182\ pH -$ $- 0{,}0295 \lg[p^2(H_2Te_г)/[Te_2^{2-}])$
$H_2Te_г = Te + 2H^+ + 2e$	$-0{,}717 - 0{,}059\ pH + 0{,}0295 \lg p(H_2Te_г)$

14.9. Застосування

Світове виробництво Se і Te у 2000 р. складало 1250 і 230 т відповідно, а основними виробниками були Японія, Канада, США і Росія.

Однією з важливих галузей використання елементів є копіювальна техніка, адже електрична провідність Se суттєво залежить від освітленості. Саме цьому він знаходить широке застосування у виробництві чутливих фотоелементів для множувальної техніки – копіювальних апаратів, лазерних принтерів тощо. Ця галузь використовує біля 30 % Se і 15 % Te.

Основні пристрої фотоелектроніки з робочим діапазоном від далекої ІЧ до УФ області спектра виготовляють на основі напівпровідників класу

$A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$, серед яких є багато сполук селену і телуру: CdSe, ZnTe, ZnMgSSe, CdHgTe, PbSnSe і т.ін. Детектори ІЧ випромінювання виготовляють переважно на основі сполук $Pb_{1-x}Sn_xTe$ і $Hg_{1-x}Cd_xTe$, які є унікальними для цієї галузі використання. Сполуки $A^{II}B^{VI}$ знаходять застосування і при створенні сонячних батарей з ККД понад 20 %.

Оптичні диски для ЕОМ містять тонку плівку TeO_x, що легована станумом та германієм. Ємність таких дисків вища за ємність існуючих магнітних дисків.

Металургія споживає біля 10 % Se і понад 55 % Te для виробництва різноманітних сплавів спеціального призначення. Як легуючий компонент телур майже в 10 разів ефективніший за селен, тому його використання є економічно обгрунтованим. Сплави з введеними Se або Te легше обробляються, мають більш високу корозійну стійкість та міцність. Так, легований телуром свинець використовують для виготовлення оболонок кабелів, а легований селеном – для решіток у свинцевих акумуляторах.

При виробництві скла використовують до 35 % селену у першу чергу для корекції кольору скляної маси (як для знебарвлення, так і для отримання коричневого кольору). На основі TeO_2 отримують скло з високим показником заломлення світла, а також скло, що пропускає ІЧ світло у широкому діапазоні довжин хвиль. Селен і телур – пігменти при виробництві фарфору, емалей, пластмас і т.ін.

Ці елементи використовуються як каталізатори у деяких органічних синтезах.

У теперішній час інтенсивно вивчається вплив селену (який є мікроелементом) на життєдіяльність організмів тварин та людини. На харчові добавки, добрива та лікарські засоби витрачається до 5 % світового видобутку Se.

Контрольні запитання

1. Розкажіть про найважливіші мінерали сировинної бази селену і телуру.
2. У чому полягають особливості будови атомів цих елементів?

3. Які фізичні властивості селену і телуру дозволяють розглядати їх як елементи однієї підмножини?

4. Наведіть типові реакції елементів з простими речовинами.

5. Наведіть типові реакції елементів з найважливішими реагентами.

6. Охарактеризуйте бінарні сполуки елементів з гідрогеном.

7. Надайте характеристику бінарних сполук з оксигеном.

8. Охарактеризуйте галогеніди селену і телуру.

9. Надайте характеристику солям оксигенвмісних кислот.

10. Які типи халькогенідів відомі? У чому полягають їх відмінності?

11. Які комплексні сполуки селену і телуру відомі?

12. Надайте характеристику промисловим способам видобування селену і телуру.

13. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 13.2.

14. Які галузі застосування селену і телуру відомі?

Розділ 15. Хімія Sc

Місце № 21 у Періодичній системі за невідомим ще елементом закріпив сам автор системи – Мєндєлєєв. Він доволі точно ще у 1871 р. описав властивості елемента, відкритого лише у 1879 р. шведським хіміком Нильсоном і названого на честь Скандинавії. Цікаво, що відносно чистий ***скандій*** вдалося отримати значно пізніше; навіть у 1937 р. вміст Sc у найчистішому зразку складав 94–98 %.

15.1. Розповсюдження елемента у природі

Скандій відносно широко розповсюджений у природі: його вміст у земній корі складає $6 \cdot 10^{-4}$ % і перевищує вміст Sb, Bi, Ag і деяких інших елементів. Однак він не утворює власних родовищ і є типовим розсіяним елементом. Sc зустрічається в усіх головних типах виверженних порід і основні риси геохімії цього елемента визначаються схожістю фізичних, хімічних і кристалохімічних властивостей його сполук і сполук деяких розповсюджених елементів. Крім рідкоземельних елементів (РЗЕ), скандій схожий з Fe (+2, +3), Mg, Mn (+2, +3), Zr і Al.

На сьогодні відомо біля 120 мінералів-носіїв скандію, що належать до 7 класів сполук: силікатів, оксидів, фосфатів, карбонатів, галогенідів, танталo-ніобатів і вольфраматів. Відомо сім власних мінералів Sc, однак їх запаси досить невеликі. Тому як промислова сировина використовувався лише ***тортвейтит*** ($Sc_2Si_2O_7$). Майже весь скандій, що видобувається у світі, отримують при переробці сировини інших елементів – U, Al, Fe, Cr, РЗЕ та т.ін. (табл. 15.1). Так, сумарний вміст Sc у родовищах Al, Ti, Zr,

РЗЕ, U, Sn і P перевищує 2 млн т, що повністю покриває технологічні потреби людства навіть у майбутньому.

Таблиця 15.1 – Характеристика родовищ, у яких зустрічається скандій

Тип родовищ	Основний промисловий компонент	Інші корисні елементи	Вміст Sc_2O_3 у руді, мас. %
Титаномагнетитові	Fe, Ti, V	Pt і платиніди, Ga,	0,007– 0,13
Ільменитові	Fe, Ti	Mg	0,007– 0,015
Слюдисто-магнетит-флюоритові	Fe, Be	B, Ag, Ni, Co, Bi, Se, Te	0,005– 0,02; 0,4; 0,07
Танталіт-колумбітові	Ta, Nb, P, Fe	РЗЕ	< 0,003
Апатити	P, Ca	РЗЕ, Zr, Nb, Tb	0,005– 0,01
Вольфрамітові та касетеритові	W, Sn	Be	< 0,25
Боксити	Al	Ga, V	0,006– 0,01
Урано-ванадієві та мідно-уранові	U, V	V, Cu, РЗЕ, Se	0,0001– 0,01
Фосфорити	P	U, РЗЕ	0,001– 0,03
Глини	Керамічна сировина		0,001– 0,005

15.2. Будова атома

Скандій є першим елементом періодичної системи, у якого починається заповнення *d*-підрівня (табл. 15.2). Відомо, що властивості подібних елементів, у яких певний підрівень заповнюється вперше, мають унікальні хімічні властивості. Наприклад, гідроген, у якого вперше заповнюється *s*-підрівень, утворює унікальний тип зв'язку – водневий, а для бору (вперше заповнюється *p*-підрівень) відома велика група електроннодефіцитних сполук – боранів. Скандій відрізняється від названих елементів тим, що в нього починає заповнюватися не зовнішній, а внутрішній електронний підрівень. Тому в хімії скандію немає таких чітких особливостей, як у гідрогену і бору. З одного боку Sc нагадує Al, а з іншого – РЗЕ.

Таблиця 15.2 – Атомні характеристики скандію

Характеристика	Sc
Атомний номер Z	21
Електронна конфігурація	$3d^1 4s^2$
Атомна маса	44,96
Потенціали іонізації, еВ I_1 I_2 I_3	 6,56 12,89 24,75
Атомний радіус $r_{ат}$, нм	0,164
Іонний радіус Sc^{3+} r_i, нм	0,083
Електронегативність	1,3

Подібно до алюмінію, скандій має лише один стабільний ізотоп – ^{45}Sc, однак відомо ще більше 10 радіоактивних ізотопів, які використовуються як радіоактивні індикатори. При цьому ізотопи ^{40}Sc – ^{43}Sc випромінюють позитрони, а ізотопи ^{47}Sc – ^{51}Sc – електрони.

У сполуках Sc проявляє єдиний ступінь окиснення +3, однак електронегативність скандію достатня для появи певної частки ковалентної складової у хімічних зв'язках як простих, так і комплексних сполук. Невеликий іонний радіус та великий заряд визначають схильність Sc^{3+} до гідратації та гідролізу, а наявність вакантних *d*-орбіталей робить цей іон гарним комплексоутворювачем.

15.3. Фізичні властивості

Скандій – сріблястий метал з жовтим відтінком. Він належить до групи легких металів, серед яких є унікальним за співвідношенням невеликої густини і високої температури плавлення (табл. 15.3).

Характерною властивістю металічного скандію є його значна леткість у вакуумі при високих температурах (вище 1400 °С). Скандій не виявляє надпровідності за будь-яких температур, однак для його монокристалів виявлено анізотропію теплопровідності, електричних та магнітних властивостей.

Таблиця 15.3 – Фізичні характеристики металічного скандію

Характеристика	Значення
$t_{пл}$, °С	1541
$t_{кип}$, °С	2836
Густина, г/см^3	2,99
Робота виходу електрона, еВ	3,5
Питомий електричний опір, мкОм·см	51,41

Фізичні та хімічні властивості скандію суттєво залежать від чистоти зразка; особливо це стосується вмісту нітрогену і оксигену. Хімічні властивості залежать від чистоти значно менше, ніж фізичні.

Скандій – гарний гетер: він легко розчиняє гази при кімнатній температурі, що використовується у техніці глибокого вакууму для видалення залишків газів. Введення Sc у різні метали та сплави значно змінює їх властивості, що дозволяє створювати унікальні матеріали, серед яких напівпровідники, феро- та антиферомагнетики.

15.4. Хімічні властивості простої речовини

Скандій – активний метал, особливо при підвищених температурах (табл. 15.4). На повітрі при кімнатній температурі він вкривається плівкою Sc_2O_3 товщиною 15– 60 нм, яка помітно знижує його хімічну активність.

Таблиця 15.4 – Реакції взаємодії скандію з найважливішими реагентами

Реакція	Умови
$2Sc + 6H_2O_{(гар)} \rightarrow 2Sc(OH)_3\downarrow + 3H_2$	
$4Sc + 3O_2 \rightarrow 2Sc_2O_3$	200 –250 °С
$2Sc + 3Г_2 \rightarrow 2ScГ_3$ (Г = Cl, Br, I)	400 – 600 °С
$2Sc + 3X \rightarrow Sc_2X_3$ (X = S, Se, Te)	600 –1000 °С
$2Sc + N_2 \rightarrow 2ScN$	500 – 900 °С
$2Sc + nH_2 \rightarrow 2ScH_n$	$2 < n \leq 3$, 450 °С
$2Sc + 6HCl_{(розв)} \rightarrow 2ScCl_3 + 3H_2$	
$8Sc + 30HNO_{3\,(дуже\ розв)} \rightarrow 8Sc(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$	
$2Sc + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_3[Sc(OH)_6] + 3H_2$	ω(NaOH) > 10 %

Підвищення температури збільшує хімічну активність металу. Скандій реагує з гарячою водою, усіма галогенами і халькогенами. Поглинання водню призводить до утворення гідридів металічного типу змінного складу. Скандій утворює також карбіди, бориди, силіциди й арсеніди. При взаємодії з більшістю металів утворює інтерметалічні сполуки або тверді розчини різноманітного складу, де співвідношення Sc : M змінюється в інтервалі від 4 : 1 до 1 : 13. Деякі з цих сполук мають цінні технологічні властивості: надпровідність (Sc_5Re_{24}, ScRu), високі температури плавлення (ScRe і т.ін.). Введення навіть невеликої кількості Sc до різних сплавів суттєво змінює їх властивості, що дозволяє створювати унікальні матеріали. Зокрема, були отримані сплави з високою термічною, радіаційною і корозійною стійкістю, пластичністю і т.ін.

15.5. Бінарні сполуки

15.5.1. Сполуки з оксигеном і халькогеніди

Оксид Sc_2O_3 можна отримувати прожарюванням гідроксиду, карбонату, сульфату, нітрату або оксалату скандію. Це – білий важкоплавкий порошок ($t_{пл}$ = 2470 °C), що не розчиняється у воді, погано розчиняється у розведених кислотах і легко у концентрованих. Проявляє амфотерні властивості: реагує з лугами та оксидами металів різних груп періодичної системи

$$Sc_2O_3 + Na_2O \xrightarrow{t=1200\,^\circ C} 2NaScO_2$$

$$Sc_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2ScCl_3 + 3H_2O$$

Серед численних класів скандатів відомі сполуки з різноманітними цінними властивостями – напівпровідники, антиферомагнетики, діелектрики і надпровідники. Вони використовуються у багатьох сучасних галузях промисловості й досі інтенсивно вивчаються.

На відміну від Al_2O_3, скандій оксид поглинає CO_2 з вологого повітря

$$Sc_2O_3 + 2CO_2 + H_2O \rightarrow 2Sc(OH)CO_3$$

Для скандію відомі сполуки з сульфуром, селеном і телуром складу Sc**E** та Sc_2**E**$_3$. Ці сполуки – погані провідники, слабкі парамагнетики. Але

ScS – металоподібна речовина з високою концентрацією носіїв струму, для якої встановлена здатність переходити у надпровідний стан.

15.5.2. Сполуки з галогенами

Термічна стійкість ScF_3 є високою порівняно з іншими галогенідами. В інертній атмосфері можна розплавити ScF_3 і $ScCl_3$, а бромід і йодид сублімують. Нагрівання на повітрі спричиняє розкладання всіх галогенідів у два етапи

$$ScГ_3 + nH_2O \rightarrow ScГ_3 \cdot nH_2O \text{ (поглинання вологи)}$$

$$2ScГ_3 \cdot + 3H_2O \rightarrow Sc_2O_3 + 6НГ \text{ (гідроліз)}$$

Так, у водяній парі гідроліз ScF_3 при 100 °С повністю завершується за 5 – 6 хвилин.

ScF_3 погано розчиняється у воді ($1{,}225 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл при 20 °С), тоді як інші галогеніди добре розчиняються у воді, спиртах, ацетоні й деяких інших розчинниках. З розчинів можна виділити кристалогідрати (за винятком ScF_3) складу $ScГ_3 \cdot 6H_2O$, зневоднення яких завжди супроводжується гідролізом і частковим розкладанням з утворенням ScОНГ, ScОГ і т.ін.

15.5.3. Сполуки з гідрогеном

З гідрогеном скандій утворює сполуку складу ScH_2 і фазу $ScH_{2,8}$. Гідриди скандію – типові фази включення H_2 у кристалічну гратку скандію, причому водень поглинається навіть інтерметалічними сполуками на основі Sc. На відміну від гідридів РЗЕ, гідриди скандію хімічно менш активні: не реагують з водою, не окиснюються на повітрі, повільно реагують з розведеними кислотами

$$2ScH_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow Sc_2(SO_4)_3 + 5H_2$$

15.5.4. Сполуки з бором

У системі Sc–B встановлено існування двох рівноважних фаз, що відповідають складу ScB_2 і ScB_{12}. Зв'язок у цих сполуках є ковалентним, тому бориди скандію важкоплавкі. Однак хімічна активність у боридів різна. Так, ScB_{12} окиснюється на повітрі (до $ScBO_3$) швидше за ScB_2, а мінеральними кислотами легше розкладається ScB_2

$$ScB_2 + 12HNO_3 \rightarrow Sc(NO_3)_3 + 2H_3BO_3 + 9NO_2 + 3H_2O$$

ScB_2 має високу твердість, є металічним провідником, але у надпровідний стан переходить (при 0,39 К) лише ScB_{12}.

15.5.5. Інші бінарні сполуки

З бінарних сполук скандію найбільшим різноманіттям складу відрізняються карбіди. Найбільш дослідженим з карбідів є ScC – важкоплавка і тверда сполука, провідник електричного струму. Незначні домішки Ge (~ 0,1 ат. частки) роблять карбіди Sc надпровідниками. В останні десятиріччя були синтезовані сполуки скандію з фулеренами, у яких Sc знаходиться у внутрішній порожнечі фулерена.

Сполуки з елементами V-A підгрупи мають склад ScE; найбільш стійким є ScN. Скандій нітрид характеризується високим значенням термо ЕРС, є напівпровідником *n* типу. Він стійкий на повітрі до 600 °С, не реагує з холодною та гарячою водою, але розчиняється у лугах і кислотах

$$ScN + 4HCl \rightarrow ScCl_3 + NH_4Cl$$

15.6. Гідроксиди

Гідроксиди скандію існують в аморфній і кристалічній формах; за складом та будовою вони є аналогами гідроксидів Al, Fe (+3) і Ga.

У звичайних умовах осадження аморфного $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ починається в області pH 4,8 – 4,9, а закінчується при 8,5. На повітрі при 20 °С відбувається поступове зневоднення. Серед продуктів зневоднення особливою стійкістю відрізняється ScOOH, для якого відомо багато неорганічних похідних. Повне зневоднення з утворенням Sc_2O_3 спостерігається при 450 – 500 °С.

Розчинність $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ у воді при 18 °С складає $2 \cdot 10^{-6}$ г/л, а добуток розчинності (за даними різних джерел) – біля 10^{-28} і залежить від способу досягнення рівноваги: шляхом підвищення чи зменшення pH. У кислотах, особливо з підвищенням температури, $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ розчиняється добре. Розчинність у водних розчинах лугів та амоніаку є незначною, тому гідроксокомплекси скандію існують лише у досить концентрованих лужних розчинах і розкладаються при розведенні.

15.7. Солі оксигенвмісних кислот

За станом іонів у карбонатних розчинах і складом основних карбонатів скандій відрізняється від РЗЕ і більш схожий на Al, Fe, Ga, In. Але за типом комплексних сполук скандій вже більш схожий на РЗЕ і відрізняється від названих чотирьох елементів, карбонати яких взагалі розкладаються водою. Однак середні та кислі карбонати, що характерні для РЗЕ, у скандію не існують; він утворює лише основні карбонати (наприклад $Sc_4(OH)_m(CO_3)_p{\cdot}nH_2O$) й аніонні карбонатні комплекси ($[Sc(CO_3)_n]^{2(n-3)-}$). Змінюючи умови осадження основних карбонатів або їх розчинення у карбонатних розчинах, скандій можна відділити від багатьох катіонів у ступенях окиснення +1, +2 і +3.

Висока спорідненість скандію з різноманітними фосфорно-оксигенними групами виділяє його серед усіх тризарядних катіонів. Стійкість і різноманітність типів сполук збільшується в ряду аніонів $(H_2PO_2)^-$ – $(HPO_3)^{2-}$ – PO_4^{3-}. Наприклад, дифосфат скандію утворюється при дії $Na_2P_2O_7$ на розчини солей скандію

$$4ScCl_3 + 3Na_4P_2O_7 \rightarrow Sc_4(P_2O_7)_3 + 12NaCl$$

Від аналогічних сполук інших елементів $Sc_4(P_2O_7)_3$ відрізняється своєю низькою розчинністю навіть у мінеральних кислотах, що може бути використано для відокремлення Sc від інших елементів (табл. 15.5).

Таблиця 15.5 – Розчинність дифосфатів у розчинах різних речовин

Елемент	H_2O	HCl	NH_4HCO_3	тартрат	оксалат	NaF
Sc	–	–	–	–	–	+
Al	–	+	+	+	+	+
Y	–	+	–	+	+	–
Th	–	–	–	+	+	–
Zr	–	–	–	+	–	+
Ti	–	–	+	–	+	+

«+» – розчиняється, «–» – не розчиняється.

Численні солі органічних кислот набули великого значення у технології скандію, ітрію і РЗЕ. Так, скандій ацетилацетонат $Sc(CH_3\,CO\,CH\,CO\,CH_3)_3$ мало розчиняється у воді, але добре у спиртах, естері, ацетоні. Сублімує при 200 °С, на відміну від аналогічних сполук РЗЕ, Zr, Hf, Th і Be, що використовується для очищення скандію від названих елементів.

15.8. Комплексні сполуки

Скандій утворює значну кількість комплексних сполук з лігандами різного типу, при цьому в більшості комплексів реалізується КЧ = 6. Залежно від концентрації і складу розчину КЧ може змінюватись в однотипних комплексах: $[Sc(OH)_4]^-$ і $[Sc(OH)_6]^{3-}$, $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ і $[Sc(H_2O)_7]^{3+}$ та інші. Крім того, для скандію характерне утворення поліядерних комплексів як катіонного, так і аніонного типу, наприклад $[Sc_3(OH)_5]^{4+}$.

Скандій виявляє підвищену спорідненість до фосфатних і арсенатних груп, а також до фторид-іону, тому відповідні комплекси є досить стійкими. Серед фторидних комплексів виділяють дві групи – $M[ScF_4]$ і $M_3[ScF_6]$, які вдається отримати як у розчинах, так і твердофазним синтезом. Як *d*-елемент скандій, на відміну від алюмінію, координує навіть такі слабкі ліганди як Br^-, NO_3^-, ClO_3^- і т.ін. Сульфатні комплекси скандію значно міцніші за комплекси алюмінію

$$Sc^{3+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrows [Sc(SO_4)_2]^-,\ K = 10^{-3}$$

$$Sc^{3+} + 3SO_4^{2-} \leftrightarrows [Sc(SO_4)_3]^{3-},\ K = 10^{4}$$

Тому вони утворюються навіть у розведених розчинах при невеликому надлишку ліганду. Реакція

$$ScF_3 + 3NH_4F \rightarrow (NH_4)_3[ScF_6]$$

використовується для відокремлення Sc від РЗЕ з огляду на відмінності у розчинності фторидів РЗЕ і скандію у розчині NH_4F. Роданідні сполуки скандію, а саме $Sc(CNS)_3$, $H[Sc(CNS)_4]$ і $Me_3[Sc(CNS)_6]$ використовуються для відділення скандію у екстракційному методі.

Численні комплекси скандію з органічними лігандами також мають високу стійкість, зумовлену міцністю оксигенного координаційного октаедра і високою комплексотвірною здатністю скандію.

У цілому скандій поводить себе подібно до багатьох тризарядних катіонів, у тому числі РЗЕ, але міцність комплексів скандію суттєво вища, порівняно з ітрієм та усім рядом РЗЕ.

15.9. Способи одержання

Вміст скандію у продуктах переробки комплексних руд не перевищує долі відсотка. Тому в більшості випадків спочатку отримують скандієві концентрати, а з них виділяють чисті сполуки. Основними методами відділення скандію від домішок є осадження, конденсація і сублімація, іонний обмін та екстракція (табл. 15.6).

Як правило, конкретна схема виділення Sc залежить від складу вихідної сировини. Однак отримати сполуки скандію з високим ступенем чистоти вдається лише за допомогою комбінації вказаних методів.

Таблиця 15.6 – Методи відділення скандію від домішок

Метод	Опис
Осадження	Простий у реалізації метод, що не дозволяє отримати особливо чисті сполуки
Конденсація і сублімація	Конденсація $ScCl_3$ і сублімація ацетилацетонату Sc використовуються обмежено через високу вартість та невеликий вихід чистого скандію
Іонний обмін	Використовують для виділення сполук Sc з розведених розчинів і для очистки від домішок. Однак через невелику продуктивність використовується обмежено, переважно для отримання чистих сполук Sc
Екстракція	Широко використовується для виділення Sc (у вигляді $H[Sc(CNS)_4]$) з розведених розчинів і очистки його сполук. Перевагами є простота апаратурного оформлення й висока продуктивність

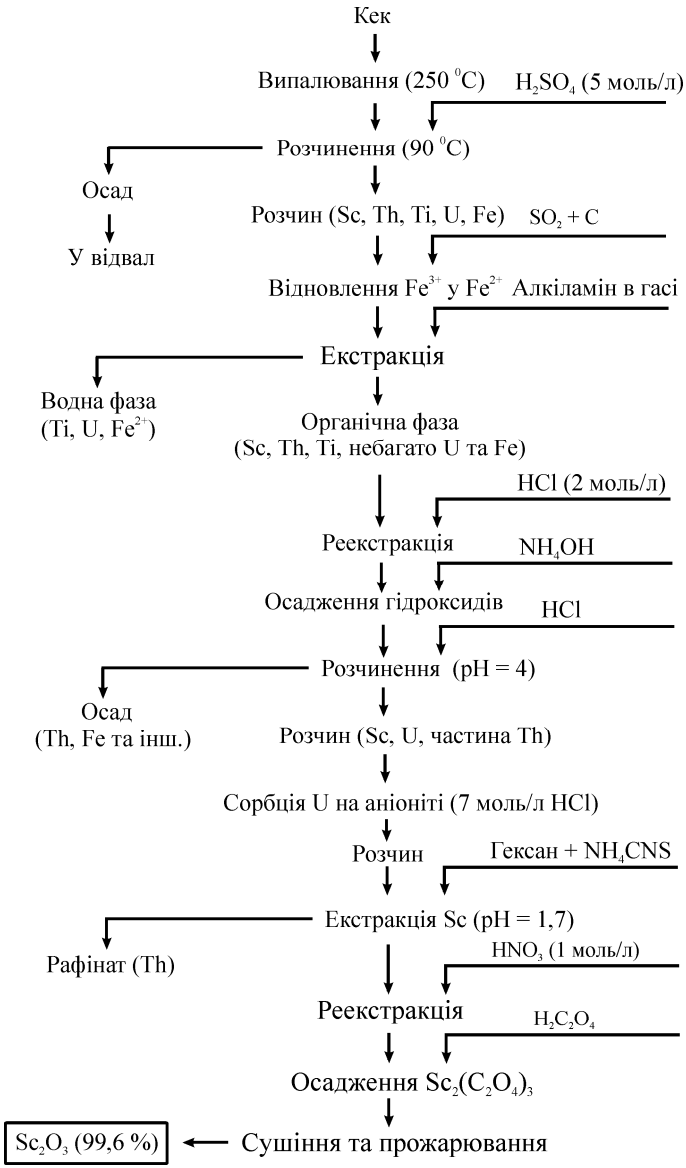


Рис. 15.1. Схема виділення Sc з продуктів переробки уранових руд

Для отримання урану з руд використовують екстракцію його з кислих сульфатних розчинів ди-2-етилгексилфосфатної кислоти (Д2ЕГФК). Після реекстракції урану в екстрагенті накопичуються домішки, у тому числі й Sc. Для очищення екстрагенту від домішок використовують содову обробку, в результаті чого отримують кек, що містить до 0,14 % Sc. Технологічна схема (рис. 15.1) дозволяє вилучити з цього кеку до 90 % скандію і отримати Sc_2O_3 чистотою 99,6 %.

Скандій концентрують через екстракцію 10 % розчином первинного алкіламіну. При цьому в органічну фазу переходить 97 % Sc і деякі домішки. Але при подальшій реекстракції 2 М розчином HCl співвідношення скандію і домішок змінюється з 1 : 410 до 1 : 10. Подальші операції передбачають доочистку скандію. Від урану відділення проводиться сорбцією на аніоніті, від торію – екстракцією роданідного комплексу скандію метилізобутилкетоном при pH 1,7. Наприкінці скандій виділяють у вигляді оксалату, який при прожарюванні переходить у оксид.

Далі оксид переводять у хлорид, який відновлюють металічним кальцієм у тиглях з важкоплавкого металу (Ta чи Mo) при 1500–1600 °C

$$2ScCl_3 + 3Ca \rightarrow 3CaCl_2 + 2Sc$$

Отриманий метал містить до 97,5 % Sc. Більш чистий метал (> 99 % Sc) отримують дистиляцією у вакуумі.

Альтернативним методом отримання чистого скандію є електроліз розтопу $Na_3[ScF_6]$, у якому розчинено 2 % Sc_2O_3 при 800 °C у атмосфері аргону.

15.10. Електрохімічні властивості

Електрохімічна поведінка Sc відбивається існуванням декількох окисно-відновних систем однакового ступеню окиснення у водному розчині, потенціали яких наведено в табл. 15.7.

15.11. Застосування

Використання скандію досить обмежене. Sc_2O_3 використовують при виготовленні феритів для елементів пам’яті ЕОМ. Радіоактивні ізотопи

стають у нагоді в активаційному аналізі та медицині. Існують перспективні сплави скандію: жароміцні сплави системи Mg – Sc – Y – Mn, конструкційні сплави Sc – Cu – Al, Sc – Ti та інші. Домішки Sc позитивно впливають на механічні та корозійні властивості алюмінієвих сплавів.

Таблиця 15.7 – Потенціали окисно-відновних систем Sc

Іонні рівноваги та електродні реакції	Рівноважний потенціал E, В
$Sc^{3+} + H_2O = ScOH^{2+} + H^+$ $Sc^{3+} / ScOH^{2+}$	$\lg([ScOH^{2+}]/[Sc^{3+}]) = -4{,}93 + pH$ $pH=4{,}93$
$2Sc + 3H_2O = Sc_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$-1{,}784 - 0{,}0591\ pH$
$2Sc^{3+} + 3H_2O = Sc_2O_3 + 6H^+$	$\lg[Sc^{3+}] = 14{,}83 - 3pH$
$2ScOH^{2+} + H_2O = Sc_2O_3 + 4H^+$	$\lg[ScOH^{2+}] = 9{,}94 - 2pH$
$Sc = Sc^{3+} + 3e$	$-2{,}077 + 0{,}0197 \lg [Sc^{3+}]$
$Sc + H_2O = ScOH^{2+} + H^+ + 3e$	$-1{,}980 - 0{,}0197\ pH +$ $+ 0{,}0197 \lg[ScOH^{2+}]$

Скандій оксид використовують для отримання спеціальних сортів скла, кераміки, у виробництві феритів з малою індукцією. Халькогеніди скандію знайшли використання у радіотехніці як матеріали для виготовлення оксидних катодів, термісторів і т.ін. Сполуки скандію входять до складу деяких змішаних каталізаторів і люмінофорів. Іноді скандій і його сплави використовують як гетери.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази скандію.
2. Які обставини обумовлюють виділення скандію в окрему групу РРЕ?
3. Які фізичні властивості вирізняють скандій серед інших простих речовин?
4. Наведіть типові реакції скандію з простими речовинами.
5. Наведіть типові реакції скандію з найважливішими реагентами.
6. Охарактеризуйте халькогеніди скандію.
7. Надайте характеристику сполук скандію з оксигеном.

8. Наведіть характеристику галідів скандію.

9. Розкажіть про бінарні сполуки скандію з гідрогеном.

10. Які бінарні сполуки утворює скандій з карбоном і бором?

11. Охарактеризуйте властивості скандій гідроксидів.

12. Які властивості скандію застосовують для його відокремлення від інших елементів?

13. Чи відомі комплексні сполуки скандію?

14. Надайте характеристику способам одержання металічного скандію.

15. Які методи можна використати для видобування скандію? Що є сировиною?

16. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 15.1.

17. Які галузі застосування скандію вам відомі?

18. Охарактеризуйте електрохімічну поведінку скандію.

19. Проаналізуйте діаграму Пурбе для системи скандій – вода. Які висновки можна зробити на підставі її аналізу?

Розділ 16. Хімія рідкісноземельних елементів

До численної групи рідкісноземельних елементів (РЗЕ) належать ***лантан*** (La), ***церій*** (Ce), ***празеодим*** (Pr), ***неодим*** (Nd), ***прометій*** (Pm), ***самарій*** (Sm), ***європій*** (Eu), ***гадолініній*** (Gd), ***тербій*** (Tb), ***диспрозій*** (Dy), ***гольмій*** (Ho), ***ербій*** (Er), ***тулій*** (Tm), ***ітербій*** (Yb) і ***лютецій*** (Lu). Разом з цими елементами у природі зустрічається ***ітрій*** (Y), який дуже схожий з РЗЕ за властивостями, тому він зазвичай розглядається спільно з цією групою елементів.

Коротка історія відкриття РЗЕ наведена у табл. 16.1. Деякі з РЗЕ «відкривали» неодноразово через складність виділення елементів, тому в таблиці наведено історично першу науково обґрунтовану згадку про елемент.

16.1. Розповсюдження елементів у природі

Вважається, що РЗЕ – літофільні елементи, які зустрічаються в місцях, де відбувається значне руйнування гранітних порід. За класифікацією Гольдшмідта усі мінерали РЗЕ можна розділити на дві групи: мінерали «повного складу» (представлені всі РЗЕ) і мінерали «селективного складу», у яких домінує одна з підгруп РЗЕ – церієва (від La до Gd) або ітрієва (від Gd до Lu). Названі підгрупи отримали свої назви через елементи, які домінують у них, – церій та ітрій. Формально ітрій не належить до РЗЕ, однак за рядом властивостей – іонний радіус, розчинність солей, основність – він займає у ряду з послідовною зміною названих властивостей певне місце. Іноді це місце знаходиться на початку ітрієвої підгрупи, але частіше між Dy і Ho. Ітрій зустрічається виключно в тих мінералах, де ная-

вні елементи ітрієвої підгрупи, причому домінує над ними так само, як церій над елементами церієвої підгрупи.

Таблиця 16.1 – Історія відкриття РЗЕ

Елемент	Рік відкриття	Автор відкриття	Походження назви
La	1839	Мосандер	Грец. лантано – ховатися. За складністю знаходження елемента.
Ce	1803	Берцеліус	На честь відкриття Церери – малої планети Сонячної системи.
Pr	1885	Ауер	Грец. празинос – зелений та дидимос – двійник. За кольором сполук і схожістю на «рожевого» двійника – неодима.
Nd	1885	Ауер	Грец. неос – новий та дидимос – двійник. За схожість з празеодимом.
Pm	1945	Маринскі та ін.	На честь Прометея, який дав людям вогонь. Сам елемент синтезовано у «полум'ї» ядерного реактора.
Sm	1879	Буабодран	На честь російського вченого Самарського-Биховця, який знайшов мінерал з Sm.
Eu	1896	Демарсе	На честь Європи.
Gd	1880	Марин'як	На честь вченого Ю. Гадоліна.
Tb	1843	Мосандер	На честь швецького селища Іттербю, де знайшли мінерал гадолініт з елементами Yb, Y, Tb, Er.
Dy	1886	Буабодран	Грец. диспрозитос – важкодоступний. За складністю знаходження.
Ho	1879	Клеве	На честь Стокгольма (лат. Holmium) – місця, де працював Клеве.
Er	1873	Мосандер	Див. Tb.
Tm	1879	Клеве	Грец. Туле – узбережжя Скандинавії, де знайшли мінерали з тулієм.
Yb	1878	Марин'як	Див. Tb.
Lu	1907	Юрбен, Ауер	Лат. Lutetium – селище на місці сучасного Парижа, де працював Юрбен.
Y	1794	Гадолін	Див. Tb.

Історична назва «рідкісні» має лише геохімічний сенс, адже найрідкісніший тулій бере участь в утворенні земної кори на рівні з Sb і Cd (табл. 16.2). З таблиці видно, що 72 % вмісту РЗЕ припадає на елементи церієвої підгрупи. Цікаво, що елементи з непарними номерами більш рідкісні, ніж з парними. Прометій був отриманий лише синтетично і питання існування його у природному середовищі залишається відкритим, тому його властивості вивчені найгірше серед РЗЕ.

Сумарне світове виробництво РЗЕ можна оцінити як 30 тис. т у перерахунку на оксиди.

Таблиця 16.2 – Поширення РЗЕ у земній корі

Елемент	Атомний номер	Вміст у земній корі, %	Відносний вміст у групі, %	Мінерали (вміст, %)
La	57	0,00180	11,4	***лопарит*** (до 33), ***ешинїт*** (до 20), ***паризит*** (до 60), ***бастнезит*** (до 75), ***монацит*** (до 75), ***ортит*** (до 23), ***апатит*** (до 5)
Ce	58	0,00450	28,6	
Pr	59	0,00070	4,45	
Nd	60	0,00250	15,9	
Pm	61	–	–	
Sm	62	0,00070	4,45	
Eu	63	0,00012	0,8	
Gd	64	0,00100	6,4	
Tb	65	0,00015	1,0	***фергюсонїт*** (до 40), ***евксенїт*** (до 30), ***приорит*** (до 30), ***ксенотим*** (до 70), ***іттріаліт*** (до 50), ***гадолінїт*** (до 50)
Dy	66	0,00045	2,9	
Ho	67	0,00013	0,8	
Er	68	0,00040	2,5	
Tm	69	0,00008	0,5	
Yb	70	0,00030	1,9	
Lu	71	0,00010	0,6	
Y	39	0,00280	17,8	

16.2. Будова атома

Електронна будова атомів РЗЕ, а також відповідних іонів, надійно встановлена спектроскопічними і магнітними методами (табл. 16.3). Відповідно до правила максимального сумарного спіна, заповнення 4*f*-підрівня

відбувається таким чином, що у перших 7 елементів (Ce–Gd) спіни електронів паралельні, а у наступних елементів (Tb–Lu) спостерігається заповнення підрівня електронами з антипаралельними спінами по відношенню до перших. Такий порядок заповнення є фізичною основою поділу РЗЕ на церієву та ітрієву підгрупи. Ці підгрупи суттєво відрізняються між собою за здатністю утворювати комплекси, розчинністю сполук і т.ін.

Таблиця 16.3 – Електронна будова, ступені окиснення та іонні радіуси РЗЕ

Елемент	Електронні конфігурації валентних підрівнів				Ступені окиснення	Іонний радіус $R(\mathbf{E}^{3+})$, нм
	$\mathbf{E}^0$	$\mathbf{E}^{2+}$	$\mathbf{E}^{3+}$	$\mathbf{E}^{4+}$		
Y	$4d^15s^2$				3	0,0880
La	$5d^16s^2$				3	0,1061
Ce	$4f^15d^16s^2$		$4f^1$		3, 4	0,1034
Pr	$4f^36s^2$		$4f^2$	$4f^1$	3, 4	0,1013
Nd	$4f^46s^2$		$4f^3$		3	0,0995
Pm	$4f^56s^2$		$4f^4$		3	0,0979
Sm	$4f^66s^2$	$4f^6$	$4f^5$		2, 3	0,0964
Eu	$4f^76s^2$	$4f^7$	$4f^6$		2, 3	0,0950
Gd	$4f^75d^16s^2$		$4f^7$		3	0,0938
Tb	$4f^96s^2$		$4f^8$	$4f^7$	3, 4	0,0923
Dy	$4f^{10}6s^2$		$4f^9$		3	0,0908
Ho	$4f^{11}6s^2$		$4f^{10}$		3	0,0894
Er	$4f^{12}6s^2$		$4f^{11}$		3	0,0881
Tm	$4f^{13}6s^2$		$4f^{12}$		3	0,0869
Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$		2, 3	0,0858
Lu	$4f^{14}5d^16s^2$		$4f^{14}$		3	0,0848

Характерним ступенем окиснення РЗЕ є +3. Серед іонів РЗЕ виділяються своєю стійкістю три електронні конфігурації: La^{3+} ($4f^0$), Gd^{3+} ($4f^7$) і Lu^{3+} ($4f^{14}$). Деякі РЗЕ здатні проявляти ступені окиснення +2 або +4 для отримання ізоелектронної конфігурації з наведеними вище стабільними конфігураціями. У таких ступенях окиснення елементи набувають властивостей, що суттєво відрізняють їх від інших представників РЗЕ і через це

можуть бути відносно легко від них відокремлені. В основі спільності поведінки РЗЕ та ітрію лежить близькість іонних радіусів, зокрема Y і Ho, тому ітрій присутній у мінералах разом з важкими РЗЕ.

З електронною будовою іонів $\mathbf{E}^{3+}$ пов'язане емпіричне правило, згідно з яким елементи, що йдуть за Gd, повторюють забарвлення попередніх іонів, але у зворотному порядку.

16.3. Фізичні властивості

Деякі фізичні властивості РЗЕ, представлені в табл. 16.4, свідчать, що всі елементи – типові метали з високими температурами плавлення. Вони достатньо пластичні; твердість металів зростає зі збільшенням порядкового номера, але суттєво залежить від чистоти зразка і його термічної обробки. У хімічно чистому вигляді метали мають високу електричну провідність. Корозійна стійкість збільшується до середини ряду, а потім зменшується.

Таблиця 16.4 – Фізичні властивості РЗЕ

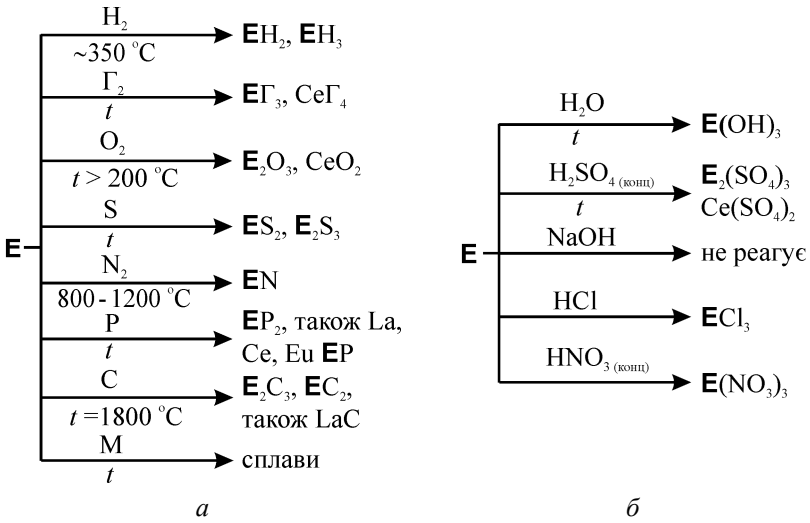
Елемент	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Густина, г/см^3	$E°$, В
La	920	3470	6,2	–2,25
Ce	797	3470	6,8	–2,48
Pr	935	3017	6,7	–2,47
Nd	1024	3210	7,0	–2,44
Pm	–	–	–	–2,42
Sm	1072	1670	7,5	–2,41
Eu	826	1430	5,3	–2,41
Gd	1312	2830	7,8	–2,40
Tb	1364	2480	8,2	–2,39
Dy	1407	2330	8,4	–2,35
Ho	1461	2490	8,7	–2,32
Er	1497	2390	9,0	–2,30
Tm	1545	1720	9,2	–2,28
Yb	824	1320	7,0	–2,27
Lu	1652	3000	9,8	–2,25
Y	1502	2630	4,5	–1,88

16.4. Хімічні властивості простих речовин

РЗЕ проявляють високу хімічну активність (рис. 16.1). У вологому повітрі вони вкриваються оксидною плівкою, причому елементи ітрієвої підгрупи значно стійкіші на повітрі за елементи церієвої підгрупи. При нагріванні метали згоряють, розчиняються у воді. З іншими елементами-окисниками реакції проходять при температурі тим вищій, чим нижче окисна активність неметалу. Хлоридна, сульфатна та нітратна кислоти легко переводять метали у розчин, тоді як луги на них не діють навіть при нагріванні. РЗЕ – добрі відновники і мають високу спорідненість з оксигеном, тому відновлюють численні оксиди до металу. Навіть CO_2 відновлюється церієм до вуглецю при 900 °С

$$3CO_2 + 4Ce \rightarrow 2Ce_2O_3 + 3C$$

Численні метали та неметали утворюють з РЗЕ сплави чи інтерметалічні сполуки.



а *б*

Рис. 16.1. Схеми реакцій елементів з простими речовинами (*а*) і найважливішими реагентами (*б*)

16.5. Бінарні сполуки

16.5.1. Сполуки з оксигеном

Прожарюванням гідроксидів, карбонатів, оксалатів, а також деяких інших солей при 800–1200 °С можна отримати оксиди складу $\mathbf{E}_2O_3$. Виняток складають вищі оксиди CeO_2, Pr_6O_{11} і Tb_4O_7, які потім можуть бути відновлені в атмосфері H_2 при 600 °С до $\mathbf{E}_2O_3$. Нижчі оксиди SmO, EuO і YbO отримують відновленням $\mathbf{E}_2O_3$ вуглецем при 1100 – 1500 °С

$$\mathbf{E}_2O_3 + C \rightarrow 2\mathbf{E}O + CO$$

З водою і кислотами оксиди $\mathbf{E}_2O_3$ реагують екзотермічно, причому розчинність зменшується від Ce_2O_3 до Lu_2O_3. Кислотних властивостей ці оксиди не виявляють.

CeO_2 має білий з жовтуватим відтінком колір, який залежить від розміру зерен оксиду, а також домішок оксидів інших РЗЕ. Він має високу температуру плавлення (2600 °С) і підвищену, порівняно з іншими оксидами, електричну провідність. Оксиди PrO_2 і TbO_2 за властивостями схожі на CeO_2; ці три оксиди необмежено розчиняються один в одному. Оксиди є амфотерними, але основна функція в них виражена сильніше

$$\mathbf{E}O_2 + 2H_2SO_{4\,(конц)} \rightarrow \mathbf{E}(SO_4)_2 + 2H_2O$$

$$\mathbf{E}O_2 + 2NaOH \xrightarrow{t=800-900\,^\circ C} Na_2\mathbf{E}O_3 + H_2O$$

Розчинення PrO_2 і TbO_2 у кислотах і воді супроводжується окисно-відновною реакцією

$$2TbO_2 + 4H_2O \rightarrow 2Tb(OH)_3 + H_2O_2$$

З оксидами інших металів оксиди $\mathbf{E}O_2$ утворюють сполуки типу $\mathbf{E}MO_3$ (M – Co, Ga, Fe та ін.), $M\mathbf{E}O_2$ і $M_3\mathbf{E}O_3$ (M – Na, Li).

Окисні властивості більш характерні для CeO_2 і PrO_2, особливо у кислих розчинах

$$2CeO_2 + 6HCl_{\,(розв)} + H_2O_2 \rightarrow 2CeCl_3 + O_2 + 4H_2O$$

$$10PrO_2 + 2MnSO_4 + 13H_2SO_4 \rightarrow 5Pr_2(SO_4)_3 + 2HMnO_4 + 12H_2O$$

Нижчі оксиди **E**O (за винятком EuO) проявляють сильні відновні властивості – легко окиснюються на повітрі і розкладають воду

$$4\mathbf{E}O + O_2 \rightarrow 2\mathbf{E}_2O_3$$

$$TmO + 2H_2O \rightarrow Tm(OH)_3 + 1/2H_2$$

Оксиди **E**O виявляють схожість у властивостях з оксидами металів II-A підгрупи, зокрема EuO нагадує SrO. Ці оксиди мають лише основні властивості: не реагують з лугами, а при сплавленні з основними оксидами утворюються лише тверді розчини. **E**O – відновники, що легко реагують з окисниками як безпосередньо, так і у розчині

$$2\mathbf{E}O + Cl_2 \rightarrow 2\mathbf{E}OCl$$

$$2\mathbf{E}O + H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2\mathbf{E}(OH)_3$$

Оксиди РЗЕ, зокрема $\mathbf{E}_2O_3$, є основною технологічною сировиною для синтезу всіх сполук РЗЕ, а також знаходять широке технологічне застосування.

16.5.2. Сполуки з галогенами

Ці сполуки РЗЕ добре вивчені та належать до технологічно важливих, особливо фториди та хлориди, з яких отримують чисті метали.

Дигалогеніди Nd, Sm, Eu, Tm і Yb отримують розчиненням металу у відповідній кислоті за відсутності окисника або відновленням тригалогенідів

$$\mathbf{E} + 2HCl \rightarrow \mathbf{E}Cl_2 + H_2$$

$$2\mathbf{E}Cl_3 + \mathbf{E} \rightarrow 3\mathbf{E}Cl_2$$

У розчинах (особливо у присутності окисника), а також при нагріванні відбувається окиснення $\mathbf{E}^{+2}$ до $\mathbf{E}^{+3}$

$$\mathbf{E}Cl_2 + H_2O \rightarrow \mathbf{E}OHCl_2 + 1/2H_2$$

$$3\mathbf{E}Cl_2 \xrightarrow{t} \mathbf{E} + 2\mathbf{E}Cl_3$$

Крім того, розчини $\mathbf{E}\Gamma_2$, за винятком галогенідів Eu, гідролізовані і з цих розчинів можуть бути виділені основні солі

$$\mathbf{E}Cl_2 + H_2O \rightarrow \mathbf{E}OHCl + HCl$$

Отримати $\mathbf{E}Г_3$ можна трьома шляхами. Кристалогідрати солей виділяються з розчину, що отриманий розчиненням металу у відповідній кислоті

$$2\mathbf{E} + 6HCl \rightarrow 2\mathbf{E}Cl_3 + 3H_2$$

Усі галогеніди сильно гігроскопічні, тому найчистіші безводні галогеніди отримують взаємодією простих речовин у присутності надлишку галогена

$$2\mathbf{E} + 3Cl_2 \rightarrow 2\mathbf{E}Cl_3$$

При взаємодії з флуором чи хлором церій утворює вищі галогеніди $CeГ_4$, а Pr і Tb – галогеніди зі змішаним ступенем окиснення.

Отримати безводний галогенід з оксиду можна також шляхом твердофазового синтезу за участю галогеніду амонію

$$\mathbf{E}_2O_3 + 6NH_4Br \rightarrow 2\mathbf{E}Br_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

$$(NH_4)_3[\mathbf{E}F_6] \xrightarrow{t=400-500\ ^\circ C} \mathbf{E}F_3 + 3NH_4F\uparrow$$

Отримати ж безводний галогенід з кристалогідрату нагріванням не вдається через гідроліз. На повітрі безводні галогеніди поглинають воду і CO_2, утворюючи при цьому гідрокарбонати

$$\mathbf{E}Cl_3 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow \mathbf{E}OHCO_3 + 3HCl$$

У галогенідах РЗЕ переважає іонний зв'язок, тому ці сполуки мають високу температуру плавлення, але досить легко розчиняються у полярних розчинниках, зокрема у воді (за винятком фторидів). З розчинів кристалізуються кристалогідрати різного складу, залежно від pH: $\mathbf{E}Г_3$, $\mathbf{E}OHГ_2$, $\mathbf{E}(OH)_2Г$ і т.ін.

Тетрагалогеніди, зокрема $\mathbf{E}F_4$, утворюють лише Ce, Pr і Tb. Якщо фториди церію та тербію отримують прямим синтезом з елементів (TbF_4 – при 300 – 400 °C), то сполуки Pr (+4) без домішок Pr (+3) вдається отримати лише у вигляді комплексних солей

$$Ce + 2F_2 \rightarrow CeF_4$$

$$PrF_3 + 2KF + 1/2F_2 \rightarrow K_2[PrF_6]$$

E (+4) у галогенідах празеодиму і тербію проявляє окисні властивості, тоді як CeF_4 – стійка сполука, відновлення якої відбувається лише сильними відновниками

$$2PrCl_4 + H_2O \rightarrow 2PrCl_3 + 2HCl + 0{,}5O_2$$

$$2CeF_4 + H_2 \xrightarrow{t=200-300\,^\circ C} 2CeF_3 + 2HF$$

16.5.3. Халькогеніди

З сульфуром РЗЕ утворюють числені сполуки як стехіометричного складу, так і нестехіометричні. Їх синтез проводять або безпосередньо взаємодією елементів, або обробкою деяких солей газоподібним H_2S

$$\mathbf{E}_2(CO_3)_3 + 3H_2S \xrightarrow{t>550\,^\circ C} \mathbf{E}_2S_3 + 3CO_2 + 3H_2O$$

У вологому повітрі, а також у розчинах кислот відбувається гідроліз. Якщо ж кислота є окисником, то спостерігається й окиснення S (–2)

$$\mathbf{E}_2S_3 + 2H_2O \rightarrow \mathbf{E}_2O_2S + 2H_2S$$

$$\mathbf{E}S + 12HNO_{3\,(конц)} \rightarrow \mathbf{E}(NO_3)_3 + H_2SO_4 + 9NO_2 + 5H_2O$$

Сульфіди РЗЕ хоча є термічно нестійкими і при нагріванні на повітрі окиснюються до більш стабільних оксосульфідів

$$\mathbf{E}_2S_3 + 3O_2 \xrightarrow{t>400\,^\circ C} \mathbf{E}_2O_2S + 2SO_2$$

На сьогодні існують технології синтезу багатьох сульфідів та оксосульфідів РЗЕ у вигляді монокристалів, кераміки і тонких плівок. Інші халькогеніди РЗЕ хоча термічно більш стабільні, але все ще не знайшли промислового використання.

16.5.4. Інші бінарні сполуки

Нітриди та фосфіди отримують синтезом з елементів, однак ці сполуки легко розкладаються водою і кислотами, а також (фосфіди) окиснюються на повітрі

$$\mathbf{E}N + 4HCl \rightarrow \mathbf{E}Cl_3 + NH_4Cl$$

$$\mathbf{E}P + 2O_2 \rightarrow \mathbf{E}PO_4$$

Відомо багато карбідів РЗЕ різного складу, наприклад $\mathbf{E}C$, $\mathbf{E}C_2$, $\mathbf{E}_2C$ і т.ін. Ці сполуки отримують не лише прямим синтезом, а й відновленням оксидів за високих температур

$$\mathbf{E}_2O_3 + 7C \xrightarrow{t=2000\ ^\circ C} 2\mathbf{E}C_2 + 3CO$$

Карбіди є важкоплавкими, але не належать до стійких сполук – вони розкладаються водою, кислотами та лугами

$$2\mathbf{E}C_2 + 12H_2SO_{4\ (конц)} \rightarrow \mathbf{E}_2(SO_4)_3 + 4CO_2 + 9SO_2 + 2H_2 + 10H_2O$$

Із сполук РЗЕ з гідрогеном лише $\mathbf{E}H_3$, EuH_2 і YbH_2 належать до солеподібних гідридів та містять іон H^-. Інші гідриди мають нестехіометричний склад, високу електричну провідність і належать до металоподібних сполук.

Синтез гідридів відбувається при взаємодії з розплавленим металом за підвищеного тиску для запобігання утворенню на поверхні металу міцної плівки гідриду.

$\mathbf{E}H_2$ хімічно малоактивні, а $\mathbf{E}H_3$ належать до реакційноздатних сполук і виявляють сильні відновні властивості

$$2\mathbf{E}H_3 + 6H_2O \rightarrow 2\mathbf{E}(OH)_3 + 3H_2$$

$$\mathbf{E}H_3 + 3HBr \rightarrow \mathbf{E}Br_3 + 3H_2$$

Останню реакцію використовують для синтезу безводних галогенідів.

16.6. Гідроксиди

Для РЗЕ існують гідроксиди складу $\mathbf{E}(OH)_2$, $\mathbf{E}(OH)_3$, $\mathbf{E}OOH$ і $\mathbf{E}(OH)_4$, що відповідають відомим ступеням окиснення. Основний шлях отримання цих сполук – осадження з водних розчинів солей лугами або амоніаком.

16.6.1. $\mathbf{E(OH)_2}$

Гідроксиди цього складу відомі для Sm, Eu і Yb. Гідроксиди $Sm(OH)_2$ і $Yb(OH)_2$ погано розчиняються у воді, а $Eu(OH)_2$ – добре, через що він

знайшов використання для відокремлення Eu від інших РЗЕ. Ці гідроксиди – слабші основи, ніж гідроксиди лужноземельних елементів, але сильніші за $\mathbf{E}(OH)_3$. Вони легко реагують з кислотами і CO_2 повітря

$$Eu(OH)_2 + CO_2 \rightarrow EuCO_3 + H_2O$$

При прожарюванні на повітрі відбувається відщеплення води з одночасним окисненням до $\mathbf{E}_2O_3$ та Eu_3O_4

$$3Eu(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow Eu_3O_4 + 3H_2O$$

16.6.2. $\mathbf{E(OH)_3}$

Ці нерозчинні у воді сполуки мають ДР у діапазоні 10^{-19}–10^{-24} та осаджуються з розчинів солей при певних значеннях pH (табл. 16.5)

Осади гідроксидів схильні до гелеутворення і зазвичай забруднені домішками основних солей, тому найбільш чисті осади отримують з розведених розчинів.

Таблиця 16.5 – pH початку осадження гідроксидів $\mathbf{E}(OH)_3$ і $Sc(OH)_3$

E	pH осадження	**E**	pH осадження
La	7,5	Dy	6,2
Ce	7,2	Ho	6,2
Pr	7,0	Er	6,1
Nd	6,8	Tm	6,0
Sm	6,6	Yb	5,9
Eu	6,6	Lu	5,7
Gd	6,6	Y	6,7
Tb	6,5	Sc	6,5–7,0

За силою $La(OH)_3$ наближається до гідроксидів лужноземельних металів; зі зменшенням радіусу **E** сила основ знижується. З мінеральними кислотами та CO_2 повітря вони реагують легко, причому в останньому випадку утворюються основні карбонати

$$\mathbf{E}(OH)_3 + 3HCl \rightarrow \mathbf{E}Cl_3 + 3H_2O$$

$$\mathbf{E}(OH)_3 + CO_2 \rightarrow \mathbf{E}OHCO_3 + H_2O$$

З концентрованими розчинами лугів $\mathbf{E}(OH)_3$ не реагують, за винятком $Lu(OH)_3$

$$Lu(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Lu(OH)_6]$$

При нагріванні всі гідроксиди розкладаються, причому як проміжний продукт утворюється **E**OOH. Нагрівання у присутності O_2 призводить до часткового окиснення Pr і Tb з утворенням відповідно Pr_6O_{11} та Tb_4O_7, тоді як $Ce(OH)_3$ повністю переходить у CeO_2. Інші гідроксиди виражених окисних чи відновних властивостей не виявляють з огляду на стабільність ступеня окиснення +3 для РЗЕ.

16.6.3. $\mathbf{E(OH)_4}$

Гідроксиди цього типу мають змінний склад, тому формула $\mathbf{E}(OH)_4$, відбиває його лише умовно; більше відповідає структурі сполук формула $\mathbf{E}O_2 \cdot xH_2O$. Відомо, що при нагріванні відбувається відщеплення води з утворенням відповідного оксиду

$$\mathbf{E}(OH)_4 \rightarrow \mathbf{E}O_2 + 2H_2O$$

Інші властивості цих сполук вивчені недостатньо через складність їх отримання у чистому вигляді.

16.7. Солі оксигенвмісних кислот

Відомі солі РЗЕ з усіма мінеральними кислотами, синтезовані також і численні похідні органічних кислот. Серед розчинних солей найбільше практичне значення мають нітрати (екстракційне виділення РЗЕ, отримання подвійних оксидів), а з обмежено розчинних можна виділити сульфати. Ці солі зазвичай отримують розчиненням відповідного оксиду у кислоті (якщо достатньо отримати кристалогідрат), або синтезом у неводному середовищі

$$\mathbf{E}_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2\mathbf{E}(NO_3)_3 + 3H_2O$$

$$\mathbf{E} + 3N_2O_4 \rightarrow \mathbf{E}(NO_3)_3 + 3NO$$

Нерозчинні солі (фосфати, молібдати, силікати і т.ін.) отримують шляхом реакції іонного обміну

$$\mathbf{E}(NO_3)_3 + Na_3VO_4 \rightarrow \mathbf{E}VO_4\downarrow + 3NaNO_3$$

Як правило, нерозчинні солі мають більшу термічну стабільність і починають розкладатися при $t > 1000$ °C. Розчинні солі при нагріванні спочатку плавляться у власній кристалізаційній воді, потім гідролізують і далі розкладаються за наближеною схемою

$$\mathbf{E}(NO_3)_3{\cdot}nH_2O_{(к)} \rightarrow \mathbf{E}(NO_3)_3{\cdot}nH_2O_{(р)} \rightarrow \mathbf{E}(OH)_x(NO_3)_{3-x} \rightarrow \mathbf{E}ONO_3 \rightarrow \mathbf{E}_2O_3$$

Підвищеною термічною стабільністю серед помірно розчинних солей відрізняються сульфати, які використовуються у технології переробки сировини, що містить РЗЕ, на різних стадіях. Крім того, $Ce(SO_4)_2$ використовується як каталізатор у деяких органічних синтезах, в аналітичній хімії.

Деякі солі РЗЕ (молібдати, плюмбати та ін.) наближаються за складом до змішаних оксидів і утворюють фази різноманітного складу.

Існують також солі РЗЕ, у складі яких замість одного чи двох аніонів розташовані атоми оксигену. Такі солі (оксосолі) утворюються при неповній термічній дисоціації середніх солей оксигенвмісних кислот

$$\mathbf{E}_2(CO_3)_3 \rightarrow \mathbf{E}_2O_2CO_3 + 2CO_2$$

Подібні солі нерозчинні у воді, але добре розчиняються у кислотах.

16.8. Комплексні сполуки

Як і всі метали з незавершеною внутрішньою електронною оболонкою, РЗЕ утворюють численні комплексні сполуки. Однак більший, порівняно з *d*-елементами, іонний радіус і обмежена здатність *f*-орбіталей до гібридизації приводять до обмеження асортименту комплексних сполук РЗЕ при збільшенні значення координаційних чисел. Типовими КЧ для РЗЕ є 8–12. Серед комплексних сполук зустрічаються як катіонні (наприклад, аквакомплекси складу $[\mathbf{E}(H_2O)_9]^{3+}$), так й аніонні, але останні переважають за чисельністю. Комплекси з монодентатними лігандами є нес-

тійкими, у розведених розчинах вони значною мірою дисоціюють і кристалізуються у вигляді подвійних солей

$$Na_3[\mathbf{E}Cl_6] \leftrightarrows \mathbf{E}Cl_3 \cdot 3NaCl$$

Більшою стабільністю (константами стійкості) відрізняються хелатні комплекси, серед яких практичне значення мають цитратні комплекси ($\mathbf{E}C_6H_5O_7 \cdot nH_2O$), та комплекси з ЕДТА, який у сполуках з РЗЕ виступає як 6-дентатний ліганд (наприклад $Na[La(ЕДТА)(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$). У РЗЕ константи нестійкості закономірно зменшуються від La^{3+} до Lu^{3+} через зменшення іонного радіуса. Так, відповідні комплекси з ЕДТА мають $K_{нест}$ 10^{-15} і 10^{-19}, що пояснюється збільшенням густини заряду при зменшенні іонного радіуса.

Численний клас складають комплекси РЗЕ з органічними лігандами. Так, нітрогенвмісні ліганди входять до складу стійких комплексів, а за умови полідентатності ліганду відповідний комплекс буде хелатним і доволі стійким у розчині.

Для іонів $\mathbf{E}^{2+}$ комплексоутворення не характерне, хоча й відомі комплекси типу $[YbBr_4]^{2-}$. Іони $\mathbf{E}^{4+}$ утворюють переважно галогенідні комплекси типу Li_4CeF_8 і Cs_3TbF_7.

16.9. Способи одержання

Методи розкладання сировини, що містить РЗЕ, досить різноманітні та визначаються перш за все її складом. Одне з головних джерел РЗЕ і торію – монацит, технологія переробки якого впроваджена у багатьох країнах.

За найбільш поширеним сульфатним методом (рис. 16.2) нерозчинні фосфати РЗЕ переводять у розчин за допомогою сульфатної кислоти

$$2\mathbf{E}PO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{E}_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4$$

$$Th_3(PO_4)_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 3Th(SO_4)_2 + 4H_3PO_4$$

Реакцію проводять з надлишком сульфатної кислоти: 1,5–2,5 т на 1 т концентрату (250–300 %) при 230–250 °С, причому при більш низькій

температурі зменшується ступінь вилучення РЗЕ, а при більш високій у розчин не переходить майже нерозчинний ThP_2O_7.

Отриманий концентрат розчиняють холодною водою (до 14 °С), адже розчинність сульфатів РЗЕ з підвищенням температури зменшується. У надлишку води розчиняються сульфати РЗЕ і торію, а при співвідношенні осад : розчин менше ніж 1 : 5 більша частина $Th(SO_4)_2$ залишається нерозчинною. З отриманого розчину РЗЕ виділяють у вигляді подвійних сульфатів

$$\mathbf{E}_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2nH_2O \rightarrow 2\{Na[\mathbf{E}(SO_4)_2]\cdot nH_2O\}$$

Різниця у розчинності дозволяє грубо розділити РЗЕ на церієву та ітрієву підгрупи, причому торій частково осаджується з сульфатами церієвої підгрупи. Далі осад подвійних сульфатів розкладають лугом, а отримані гідроксиди прожарюванням переводять в оксиди

$$2Na[\mathbf{E}(SO_4)_2] + 6NaOH \rightarrow 2\mathbf{E}(OH)_3 + 4Na_2SO_4$$

$$2\mathbf{E}(OH)_3 \rightarrow \mathbf{E}_2O_3 + 3H_2O$$

Іноді для осадження використовують оксалати або фториди, що зумовлено наявністю домішок інших елементів (наприклад, урану).

Наведена схема є спрощеною і може змінюватись залежно від складу сировини та кінцевої мети: отримання оксидів (металів) певного ступеня чистоти або їх суміші.

Основним методом розділення РЗЕ є іонний обмін, яким отримують найчистіші з відомих препаратів РЗЕ. Цей метод використовують як промисловий для отримання значної кількості усіх РЗЕ високого ступеня чистоти. Розділення проводять на катіонітах з активною сульфогрупою SO_3H, а як ліганди (елюанти) використовують цитратну кислоту або ЕДТА. Значно менше у промисловості використовується екстракція фосфорорганічними екстрагентами.

Електролітичне відновлення використовують для розділення Sm і Eu, очистки їх від інших РЗЕ, а також для виділення Yb. Однак електрохімічні методи мають складне апаратурне оформлення та низькі виходи за струмом, що обмежує їх використання.

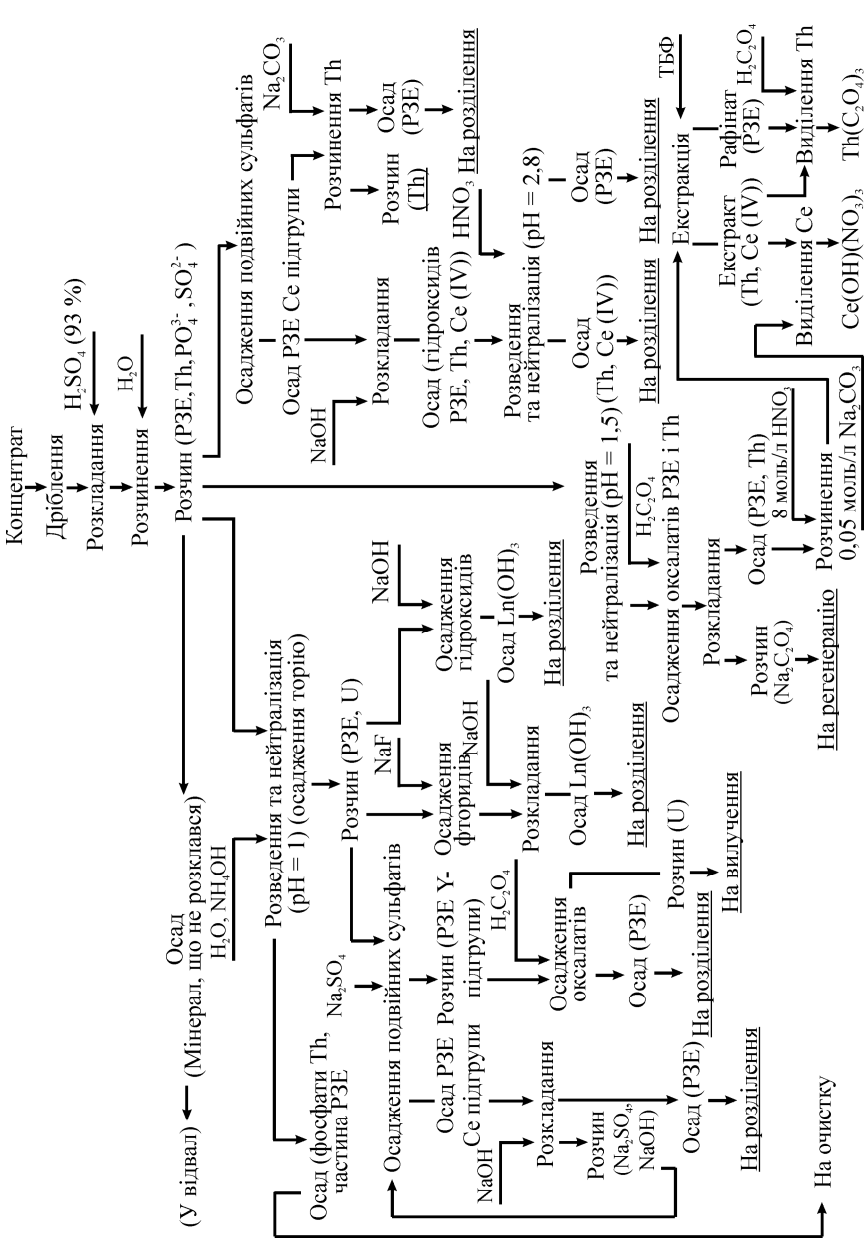


Рис. 16.2. Схеми переробки монацитового концентрату сульфатним методом

Узагальнені схеми розділення РЗЕ церієвої та ітрієвої підгруп наведено на рис. 16.3 і 16.4.

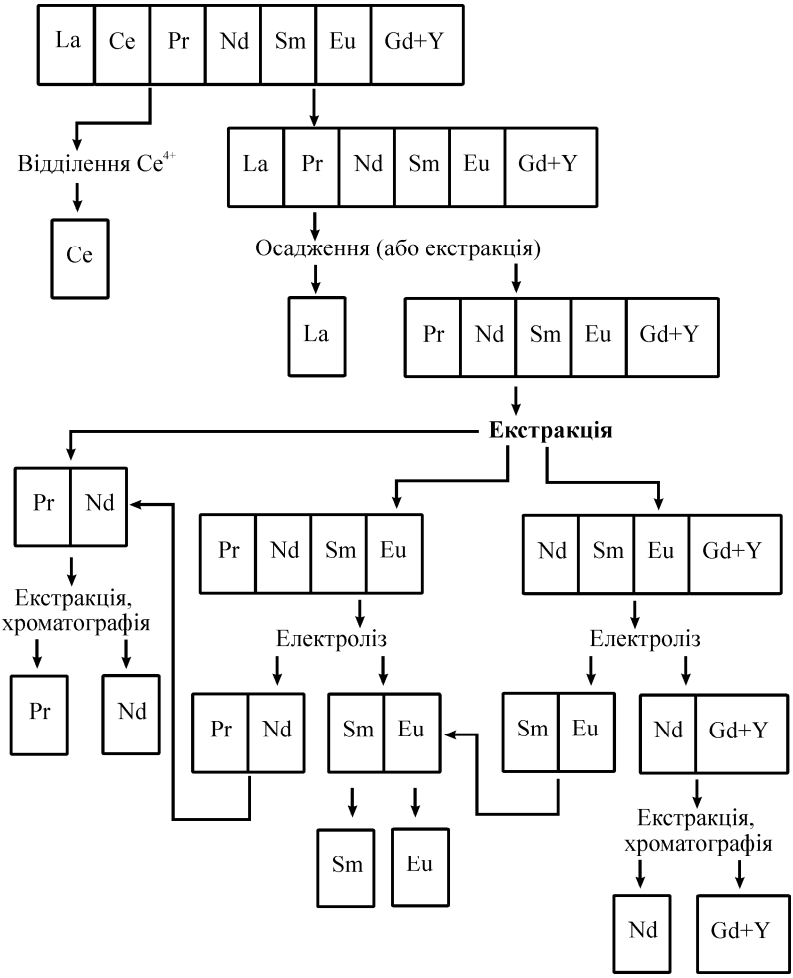


Рис. 16.3. Узагальнені схеми розділення РЗЕ церієвої підгрупи

Отримання металів проводять одним з двох шляхів – металотермічним відновленням безводних хлоридів чи фторидів або електролізом розтопів цих солей. Отримання безводних галогенідів РЗЕ є непростим тех-

нічним завданням через схильність цих елементів до утворення оксогалогенідів. Отримати чисті хлориди (вміст хлориду до 85–95 %) та фториди (до 99,99 %) можна за такими реакціями:

$$\mathbf{E}_2O_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{t=190\ ^\circ C} 2\mathbf{E}Cl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$

$$\mathbf{E}_2O_3 + 6NH_4HF_2 \xrightarrow{t=300\ ^\circ C} 2\mathbf{E}F_3 + 6NH_4F + 3H_2O$$

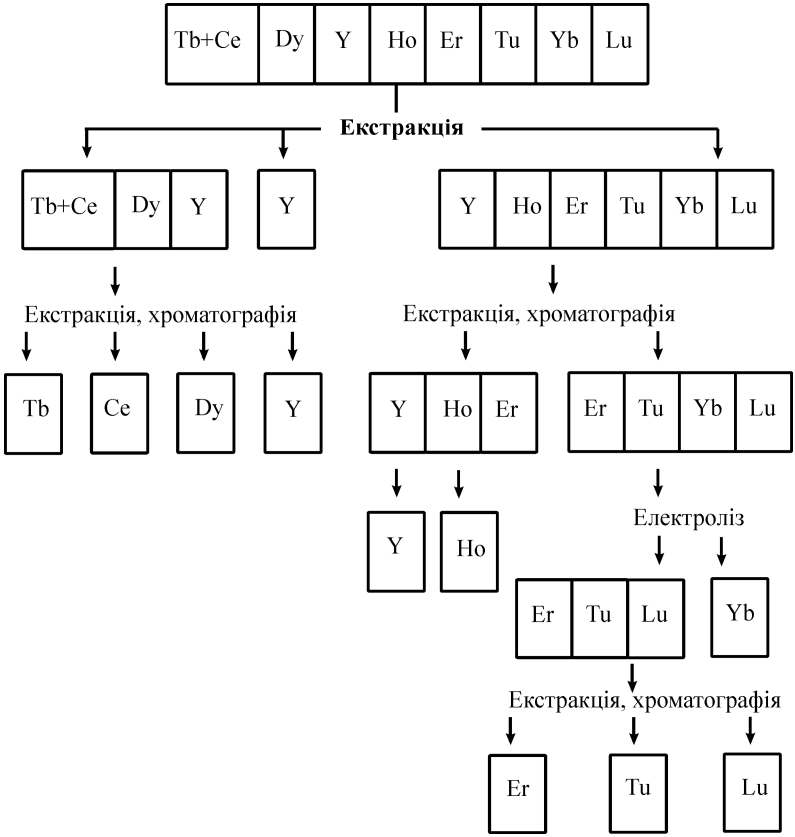


Рис. 16.4. Узагальнені схеми розділення РЗЕ ітрієвої підгрупи

Використання фторидів грунтується на їх меншій гігроскопічності, але відновлення хлоридів (яке майже витіснило відновлення фторидів)

дозволяє отримати більш чистий метал. Відновником виступає Ca або Li, тому отриманий метал чистотою 95–99 % рафінують у вакуумі при 1440 °C: за цих умов Ca або Li легко відганяються і їх вміст знижується до 0,015 %. Складності при металотермічному відновленні спостерігаються лише для Sm, Eu і Yb, що утворюють стійкі сполуки **E** (+2). Тому ці метали, а також сплав Nd / Pr отримують електролізом розтопів відповідних хлоридів з температурою плавлення до 1000 °C. Інші РЗЕ у промисловості отримують методами металотермії.

16.10. Електрохімічні властивості

Наявність декількох ступенів окиснення РЗЕ зумовлює існування декількох окисно-відновних систем у водному розчині, потенціали яких наведено в табл. 16.6.

Таблиця 16.6 – Потенціали окисно-відновних систем РЗЕ

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та /або рівноважний потенціал *E*, В
Лантан	
$2La + 3H_2O = La_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$-2{,}069 - 0{,}059\ pH$
$La = La^{3+} + 3e$	$-2{,}522 + 0{,}0197\ lg[La^{3+}]$
$2La^{3+} + 3H_2O = La_2O_3 + 6H^+$	$lg[La^{3+}] = 23{,}02 - 3\ pH$
Празеодим	
$+3 \rightarrow +4$	
$Pr^{3+} = Pr^{4+} + e$	$2{,}86 + 0{,}059\ lg([Pr^{4+}]/[Pr^{3+}])$
$0 \rightarrow +3$	
$2Pr + 3H_2O = Pr_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$-2{,}018 - 0{,}059\ pH$
$+3 \rightarrow +4$	
$Pr_2O_3 + H_2O = 2PrO_2 + 2H^+ + 2e$	$1{,}431 - 0{,}059\ pH$
$0 \rightarrow +3$	
$Pr = Pr^{3+} + 3e$	$-2{,}462 + 0{,}0197\ lg[Pr^{3+}]$
$2Pr^{3+} + 3H_2O = Pr_2O_3 + 6H^+$	$lg[Pr^{3+}] = 22{,}50 - 3\ pH$
$+3 \rightarrow +4$	
$Pr^{3+} + 2H_2O = PrO_2 + 4H^+ + e$	$2{,}761 - 0{,}2364\ pH + 0{,}059\ lg[Pr^{3+}]$
$Pr^{4+} + 2H_2O = PrO_2 + 4H^+$	$lg[Pr^{4+}] = 46{,}72 - 4\ pH$

Продовження табл. 16.6

Неодим	
$2Nd + 3H_2O = Nd_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$-2{,}013 - 0{,}059\ pH$
$Nd = Nd^{3+} + 3e$	$-2{,}431 + 0{,}0197\ lg[Nd^{3+}]$
$2Nd^{3+} + 3H_2O = Nd_2O_3 + 6H^+$	$lg[Nd^{3+}] = 21{,}25 - 3\ pH$
Церій +4	
$Ce(OH)^{3+} + H_2O = Ce(OH)_2^{2+} + H^+$ $Ce(OH)^{3+} / Ce(OH)_2^{2+}$	$lg([Ce(OH)_2^{2+}]/[Ce(OH)^{3+}]) = -0{,}29 +$ $+ pH$ $pH = 0{,}29$
$Ce^{3+} + H_2O = Ce(OH)^{3+} + H^+ + e$	$1{,}715 - 0{,}059\ pH + 0{,}059$ $lg([Ce(OH)^{3+}]/[Ce^{3+}])$
0 → +3	
$2Ce + 3H_2O = Ce_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$2{,}046 - 0{,}059\ pH$
$Ce = Ce^{3+} + 3e$	$-2{,}483 + 0{,}0197\ lg[Ce^{3+}]$
$2Ce^{3+} + 3H_2O = Ce_2O_3 + 6H^+$	$lg[Ce^{3+}] = 22{,}15 - 3\ pH$
+3→ +4	
$Ce_2O_3 + H_2O = 2CeO_2 + 2H^+ + 2e$	$1{,}559 - 0{,}059\ pH$
$CeO_2 + 2H^+ = Ce(OH)_2^{2+}$	$lg[Ce(OH)_2^{2+}] = 19{,}22 - 2\ pH$
Самарій +2 → +3	
$Sm^{2+} = Sm^{3+} + e$	$-1{,}000 + 0{,}059\ lg([Sm^{3+}]/[Sm^{2+}])$
$2Sm^{2+} + 3H_2O = Sm_2O_3 + 6H^+ + 2e$	$0{,}230 - 0{,}1773\ pH - 0{,}059\ lg[Sm^{2+}]$
0 → +3	
$2Sm + 3H_2O = Sm_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$-2{,}004 - 0{,}059\ pH$
0 → +2	
$Sm = Sm^{2+} + 2e$	$-3{,}121 + 0{,}0295\ lg[Sm^{2+}]$
$2Sm^{3+} + 3H_2O = Sm_2O_3 + 6H^+$	$lg[Sm^{3+}] = 20{,}81 - 3\ pH$
Європій +2 → +3	
$Eu^{2+} = Eu^{3+} + e$	$-0{,}429 + 0{,}059\ lg([Eu^{3+}]/[Eu^{2+}])$
0 → +3	
$2Eu + 3H_2O = Eu_2O_3 + 6H^+ + 6e$	$-2{,}002 - 0{,}059\ pH$

Закінчення табл. 16.6

$0 \rightarrow +2$	
$Eu = Eu^{2+} + e$	$-3{,}395 + 0{,}0295 \lg[Eu^{2+}]$
$+2 \rightarrow +3$	
$2Eu^{2+} + 3H_2O = Eu_2O_3 + 6H^+ + 2e$	$0{,}783 - 0{,}1773\ pH - 0{,}059 \lg[Eu^{2+}]$
$2Eu^{3+} + 3H_2O = Eu_2O_3 + 6H^+$	$\lg[Eu^{3+}] = 20{,}52 - 3\ pH$

16.11. Застосування

Сполуки РЗЕ знаходять використання у багатьох галузях промисловості. Їх оксиди використовують для підвищення жаростійкості деяких металів, як розкислювачі (після введення більш дешевих розкислювачів та видалення основної кількості оксигену) та для видалення сульфуру. Для високоякісних сортів сталі додаванням РЗЕ покращують пластичність та опір ударним навантаженням; зменшують ризик утворення гарячих тріщин та підвищують зносостійкість. Використовують РЗЕ також при виготовленні технічної кераміки, спеціальних сортів скла (лантанове скло для фотооптики і т.ін.), каталізаторів, люмінофорних і лазерних матеріалів, магнітних плівкових матеріалів. Деякі РЗЕ входять до складу високотемпературних надпровідників.

Контрольні запитання

1. Наведіть найважливіші мінерали сировинної бази рідкісноземельних елементів.
2. У чому полягають особливості будови атомів РЗЕ?
3. За якими ознаками всі РЗЕ поділяються на ітрієву та церієву групи?
4. Охарактеризуйте хімічні властивості РЗЕ.
5. Охарактеризуйте халькогеніди РЗЕ.
6. Охарактеризуйте бінарні сполуки РЗЕ з оксигеном.
7. Охарактеризуйте галогеніди РЗЕ.
8. Охарактеризуйте солі оксигенвмісних кислот з РЗЕ.
9. Які комплексні сполуки РЗЕ відомі?
10. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічній схемі рис. 16.2.

Розділ 17. Хімія благородних газів

До благородних газів належать елементи VIII А підгрупи періодичної системи, а саме гелій, неон, аргон, криптон, ксенон і радон. Загальна назва елементів пов'язана з їх винятковою хімічною стійкістю: перші хімічні сполуки благородних газів були отримані лише у 1962 р. і їх кількості суттєво обмежена. Сполуки, у яких гелій, неон чи аргон мають ступінь окиснення, що відрізняється від нуля, не виявлені.

Гелій було відкрито у 1868 р. незалежно один від одного французом Жансеном і англійцем Локьєром при спектральному дослідженні сонячної корони. Отже відкритий елемент було названо «сонячним» (грец. Геліос – Сонце). Відкритий Рамзаєм у 1889 р. ***неон*** отримав свою назву з легкої руки дванадцятирічного сина вченого, який побачив нове забарвлення у спектрі отриманого газу (грец. неос – новий). ***Аргон*** отримав своє ім'я у 1894 р. через абсолютну хімічну інертність (грец. аргос – бездіяльний); основні дослідження, що довели автентичність нового елемента провели Релей та Рамзай. Свою назву ***криптон*** (грец. криптос – таємний) отримав у 1898 р., коли його було відкрито Рамзаєм тим же самим спектральним методом, що й Ne та Ar у зразках звичайного повітря. Того ж року Рамзаю з Траверсом вдалося ідентифікувати ***ксенон*** (грец. ксенос – чужий). Такий важкий газ був чужим у відносно легкій криптоновій фракції рідкого повітря. Цікаво, що для виділення 0,2 $см^3$ ксенону дослідникам прийшлося переробити біля 100 т рідкого повітря. З відкриттям останнього інертного газу пов'язані імена багатьох відомих науковців, адже слідові кількості ізотопів цього елемента отримували і намагалися дослідити різні вчені. У період 1900–1904 років про відкриття нового елемента незалежно допові-

дали Резерфорд і Оуенс, Рамзай і Содді, а також Дорн і Дебьєрн. Назва елемента – ***радона*** – пов'язана з його високою радіоактивністю (грец. радіус – промінь), а суфікс -он є спільним з іншими елементами VIII - А підгрупи.

17.1. Розповсюдження елементів у природі

У природі благородні гази представлені досить широко, особливо гелій, який посідає друге місце серед усіх елементів за вмістом у Всесвіті. На Землі місцями накопичення благородних газів є атмосфера, природні гази і деякі мінерали.

Атмосфера Землі містить переважно азот і кисень, однак третє місце (майже 1 % за об'ємом) посідає аргон, випереджаючи при цьому CO_2. Тому саме аргон не слід відносити до рідкісних газів; при сучасних масштабах розділення повітря для отримання O_2 і N_2 можливості для одночасного отримання Ar досить широкі. Взагалі ж 1000 м^3 повітря містять 9,34 м^3 Ar; 18,18 дм^3 Ne; 5,24 дм^3 He; 1,14 дм^3 Kr і 86 см^3 Xe. Вмістом Rn у повітрі ($6\cdot10^{-20}$ % за об'ємом) можна знехтувати.

Значні кількості He (до 7 % за об'ємом) містяться у природних газах деяких родовищ, зокрема у США і Канаді. Концентрація інших благородних газів у природних газах нижча, ніж у повітрі.

Певні мінерали (торіаніт, фергюсоніт, монацит та ін.) містять переважно He, де його вміст складає 0,8–3,5 см^3/г. Однак такі джерела гелію не мають промислового значення.

Підсумовуючи викладене, можна зробити такі висновки:

1. Вміст Ar у повітрі, а He у природних газах досить великий, тому вважати гелій і аргон рідкісними газами некоректно.

2. Повітря – єдине джерело промислового отримання аргону і рідкісних благородних газів – Ne, Kr, Xe. Видобування благородних газів фактично зводиться до фракційної переробки газової сировини, наприклад повітря.

3. Природні гази з відносно великим вмістом гелію є основним джерелом його промислового видобування.

Гелій на Землі з'являється внаслідок процесів α-розкладу важких радіоактивних ізотопів. За приблизними оцінками це джерело Не постачає біля $3 \cdot 10^6$ м^3 газу в рік, а запас гелію в атмосфері, гідросфері та літосфері разом оцінюється у $5 \cdot 10^{14}$ м^3. Більша частина гелію, що утворився на Землі, повільно виходить з атмосфери у Космос, тому питання про ефективне використання наявного на Землі гелію є досить актуальним.

Більша частина представленого в атмосфері аргону (99,6 %) складається з важкого ізотопу ^{40}Ar. Цей ізотоп утворюється внаслідок такого перетворення:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} + e \rightarrow ^{40}_{18}\mathrm{Ar} + \gamma$$

Це перетворення відбувається в більших масштабах, ніж інші реакції утворення благородних газів. Крім того, на відміну від гелію, аргон не виноситься з атмосфери, що сприяє його концентруванню. Вже зараз ресурси аргону майже невичерпні: атмосфера містить у досить концентрованому стані $6{,}6 \cdot 10^{13}$ т Ar. Теорії походження на Землі інших благородних газів досить суперечливі.

17.2. Будова атома. Фізичні властивості

Електронна будова атомів благородних газів (табл. 17.1) визначає їх високу стабільність до будь-яких хімічних перетворень. Енергія збудження атомів усіх елементів підгрупи (особливо легких елементів) дуже висока, тому здатність утворювати сполуки з іншими елементами в них суттєво обмежена. Лише Kr, Xe і Rn утворюють хімічні зв'язки з обмеженою кількістю елементів, причому найбільш багатий на хімічні сполуки радон має період напіврозкладу лише 3,8 діб і робота з ним пов'язана з певними труднощами. При пропусканні електричного розряду крізь певний газ спостерігається відповідне забарвлення світла (табл. 17.1), однак ніяких хімічних наслідків такий процес не має.

Усі прості сполуки елементів є моноатомними газами, температури кипіння яких монотонно збільшуються із зростанням порядкового номера елемента. Гелій взагалі має найнижчу температуру кипіння серед усіх відомих рідин. Поблизу температури кипіння фізичні властивості гелію стають унікальними, однак їх розгляд виходить за межі нашого огляду.

Таблиця 17.1 – Фізичні властивості благородних газів

Елемент	Електронна конфігурація	$T_{кип}$, К	$\Delta H_{вип}$, кДж/моль	Енергія збудження $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^5(n+1)s$, кДж/моль	Колір у розряді
He	$1s^2$	4,18	0,09	–	жовтий
Ne	$2s^22p^6$	27,13	18,0	1601	помаран.
Ar	$3s^23p^6$	87,29	6,3	1110	червон.
Kr	$4s^24p^6$	120,26	9,7	955	зел.-фіол
Xe	$5s^25p^6$	166,06	13,7	801	фіолет.
Rn	$6s^26p^6$	208,16	18,0	656	безб.

Усі благородні гази погано розчиняються у воді через відсутність специфічної взаємодії. Зі збільшенням порядкового номера розчинність у воді та органічних розчинниках збільшується; з розчинів можна виділити при кристалізації сполуки включення – ***клатрати***. Так, гідрати благородних газів мають склад $8\mathbf{E}\cdot 46H_2O$ і були виділені для всіх газів, за винятком гелію, який не утворює подібних сполук.

17.3. Хімічні властивості

17.3.1. Хімія ксенону

Ксенон взаємодіє безпосередньо лише з F_2, однак відомі його сполуки зі ступенями окиснення від +2 до +8. Серед цих сполук є досить стабільні й саме вони знаходять використання в першу чергу (табл. 17.2).

Фториди ксенону отримують синтезом з елементів, що взяті у певному співвідношенні:

$$Xe + F_2 \xrightarrow{t=300-500\,^\circ C} XeF_2$$

$$XeF_2 + F_2 \xrightarrow{p,\,t=400\,^\circ C} XeF_4$$

$$XeF_4 + F_2 \xrightarrow{p,\,t=300\,^\circ C} XeF_6$$

Таблиця 17.2 – Важливіші сполуки Xe

Ступінь окиснення	Сполука	Вигляд	Стабільність
+2	XeF_2	безбарвні кристали	гідролізується
+4	XeF_4	безбарвні кристали	стабільна
+6	XeF_6	безбарвні кристали	стабільна
+6	$CsXeF_7$	безбарвні кристали	розкладається вище 50 °C
+6	Cs_2XeF_8	жовті кристали	стабільна до 400 °C
+6	$XeOF_4$	безбарвна рідина	стабільна
+6	XeO_3	безбарвні кристали	вибухонебезпечна
+8	XeO_4	безбарвний газ	дуже нестійка
+8	XeO_3F_2	безбарвний газ	нестійка
+8	XeO_6^{4-}	безбарвні солі	стабільна

Отримані фториди можна зберігати у контейнерах з ніколу, при цьому XeF_4 і XeF_6 треба захищати навіть від слідових кількостей води, з якою вони легко реагують.

Ксенон дифторид розчиняється у холодній воді з утворенням розчину, що містить молекули XeF_2. Гідроліз відбувається повільно у кислому та нейтральному середовищах, але швидко у лужному

$$XeF_2 + 2NaOH \rightarrow Xe + 1/2O_2 + 2NaF + H_2O$$

Виміряний у розчині стандартний електродний потенціал процесу

$$XeF_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow Xe + 2HF,\ E^\circ = 2{,}64\ \text{В}$$

вказує на сильні окисні властивості XeF_2. У газовій фазі, крім окисних властивостей, XeF_2 проявляє здатність вводити фтор до складу інших сполук, переважно органічних

$$C_6H_6 + XeF_2 \rightarrow C_6H_5F + HF + Xe$$

Тетрафторид формально є найбільш стійким фторидом благородних газів, однак він реагує швидше, ніж XeF_2. При цьому гідроліз відбувається з утворенням вибухонебезпечного XeO_3

$$3XeF_4 + 6H_2O \xrightarrow{t=20-40\ ^\circ C} 2XeO_3 + Xe + 12HF$$

Подібно до XeF_2, тетрафторид здатний фторувати органічні сполуки і знаходить використання, наприклад, у специфічних реакціях заміщених ароматичних сполук.

XeF_6 має найбільшу активність серед фторидів ксенону. Так, його активності достатньо для переведення SiO_2 (у вигляді кварцу) в SiF_4

$$2XeF_6 + SiO_2 \rightarrow 2XeOF_4 + SiF_4$$

Усі три фториди здатні утворювати аніони, стабільність яких вище за стабільність вихідного фториду:

$$XeF_4 + NaF \rightarrow NaXeF_5$$

$$2XeF_6 + NO_2F \rightarrow NO_2Xe_2F_{13}$$

Схильний до вибуху ксенон (+6) оксид можна отримати за реакцією

$$XeF_6 + 3HPO_2F_2 \rightarrow XeO_3 + 3HPOF_4$$

У водному розчині XeO_3 стабілізується, але все ще існує у вигляді молекул. Лише в лужних розчинах XeO_3 проявляє кислотні властивості шляхом приєднання групи OH^-

$$XeO_3 + OH^- \rightarrow [HXeO_4]^-,\ K = 1{,}5\cdot10^{-3}$$

Подальша стабілізація відбувається шляхом диспропорціонування

$$2HXeO_4^- + 2OH^- \rightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O$$

Іон XeO_6^{4-} входить до складу деяких стабільних солей, наприклад $Na_4XeO_6\cdot8H_2O$. Відповідна кислота H_4XeO_6 є дуже слабкою, тому водні розчини ксенатів (+8) внаслідок гідролізу мають лужну реакцію. З іншого боку, ксенон (VIII) є сильним окисником, тому навіть за pH = 11,5 відбувається внутрішньомолекулярна окисно-відновна реакція

$$H_2XeO_6^{2-} + H^+ = HXeO_4^- + 1/2O_2 + H_2O$$

Тобто ксенати (+8) виступають як потужні окисники.

Тетраоксид XeO_4 ще менш стабільний за XeO_3. Для XeO_4, як і для його похідних – ксенатів (+8) – характерні сильні окисні властивості

$$5XeO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 \rightarrow 2HMnO_4 + 5XeO_3 + 2H_2SO_4$$

Перелічені сполуки ксенону з оксигеном і флуором, а також оксофториди ксенону ($XeOF_4$, XeO_2F_2 тощо) є найбільш стабільними похідними Xe. Сполуки з іншими елементами Періодичної системи нестабільні навіть за низьких температур. Наприклад $Xe(CF_3)_2$ розкладається при кімнатній температурі вже за півгодини.

17.3.2. Хімія криптону

Хімія цього елемента майже не вивчена, але, як і хімія благородних газів в цілому, інтенсивно розвивається. Так, якщо перша сполука криптону була отримана шляхом прямої взаємодії при –196 °C

$$Kr + F_2 \rightarrow KrF_2,$$

то зараз цю ж сполуку отримують у електричному розряді при –78 °C.

Існують відомості про криптонову кислоту H_2KrO_4 та її солі, однак вони дуже відрізняються у різних авторів і тому не можуть бути достовірними.

Можна лише стверджувати, що сполуки криптону будуть менш стабільними за аналогічні сполуки ксенону ($\Delta H_f^\circ(KrF_2) = +63$ кДж/моль, $\Delta H_f^\circ(XeF_2) = -105$ кДж/моль). Цю особливість вже використовують у деяких синтезах: зокрема KrF_2 фторує майже усі сполуки, причому більшість елементів окиснюється при цьому до вищого ступеня окиснення

$$2Au + 5KrF_2 \rightarrow 2AuF_5 + 5Kr$$

$$KrF_2 + ClF_3 \rightarrow Kr + ClF_5$$

17.4. Застосування

Залежно від характеру процесу благородні гази можуть виконувати такі функції: 1) створювати пасивне середовище, що виключає можливість зміни складу і поверхневої структури хімічно активних матеріалів; 2) регулювати швидкість хімічних реакцій, що залежить від концентрації активних газів; 3) десорбувати розчинені гази з розплавлених металів (шляхом барботажу гелію); 4) забезпечувати інтенсивне відведення тепла; 5) створювати робоче середовище для джерел світла та електровакуумної техніки; 6) забезпечувати отримання низьких температур (рідкі He і Ne).

З розвитком техніки вимоги до чистоти матеріалів лише підвищуватимуться, а робота з матеріалами високого ступеня чистоти можлива лише у вакуумі або в атмосфері благородного газу. Обрання одного з цих шляхів чи їх комбінації на різних стадіях техпроцесу залежить від конкретних вимог, але використання газу має ряд переваг. Наприклад, на відміну від вакууму, гази виконують динамічні функції: відводять тепло та гази, які не належать до цільових продуктів реакції.

Так, отримання Zr, Ti, U і деяких інших металів відбувається шляхом відновлення хлоридів у інертній атмосфері. При вакуумному плавленні сталі інертні гази використовують для попередження бурхливого кипіння рідини під час виділення CO.

Зварювання металів у захисному середовищі (Ar, He) використовується для багатьох металів і сплавів. На сьогодні цим методом виконується біля 20 % зварювальних робіт.

У ядерній техніці благородні гази необхідні не лише на певних стадіях отримання ядерного пального. При використанні у реакторах рідкометалічних теплоносіїв останні працюють у середовищі гелію. Гелій використовується при пошуку дефектів на поверхнях реактора та є неперевершеним у цій ролі.

Отримання низьких температур на рівні 4 К неможливе без використання гелію. Так само Ar, Kr і Xe є незамінними як при наповненні ламп розжарювання, так і при наповненні люмінесцентних ламп. Заміну азоту повітря на гелій використовують при лікуванні деяких захворювань, а також як дихальну суміш для водолазів.

Контрольні запитання

1. Чому благородні гази отримали таку назву?
2. Охарактеризуйте їх поширеність у природі та сировинну базу для промислового виробництва.
3. Які фізичні властивості дозволяють розглядати благородні гази як елементи однієї підмножини?
4. Наведіть головні реакції в хімії ксенону.
5. Наведіть головні реакції в хімії криптону.

Розділ 18. Хімія радіонуклідів:Ra, Ac, U і Pu

У квітні 1954 р. світ вперше облетіла чутка, що у СРСР дала струм атомна електростанція. Вперше вивільнену енергію ядерного розпаду було використано як джерело теплової енергії для створення енергогенеруючих систем. У січні 1955 р. вийшов на ходові випробування перший атомний підводний човен США «Наутілус». З цих двох подій починається ера так званого мирного атома, підґрунтя якої було закладено працями М. Кюрі, О. Гана, Ф. Штрассмана, Л. Мейтнер, А. Ейнштейна, Е. Фермі та багатьох інших видатних науковців XX сторіччя. Ділення ядра ізотопа урану з атомною масою 235 (^{235}U) під дією нейтрона на два високоенергетичні осколки, що може призводити до ланцюгової реакції, – саме цей експериментально встановлений факт став поштовхом для розвитку атомної енергетики, основу якої складають радіоактивні елементи. Зазначимо, що в кожному акті ділення ядра ^{235}U вивільняється 170–200 МеВ енергії, а при діленні 1 кг урану-235 – майже $2{,}5 \cdot 10^7$ квт·год ($9 \cdot 10^{13}$ Дж), що еквівалентно енергії, яку можна одержати при спалюванні $2{,}5 \cdot 10^3$ т кам'яного вугілля.

Уран

Історія ***урану*** починається у далекому 1789 році, коли німецький хімік Клапрот отримав просту речовину нового елем ента і назвав її на честь найвіддаленішої (з відомих на той час) планет сонячної системи – Урану.

18.1. Загальна характеристика

Не дивлячись на те, що уран був відкритий у 1789 р., промислова переробка його руд почалася лише у 1898 р. у зв'язку з відкриттям радіоактивності. Середній вміст U у земній корі складає 10^{-4} %, причому найбільша концентрація урану спостерігається у кислих вивержених породах. Відомо біля 100 мінералів, що містять уран, головним з яких є ***уранова смолка*** (містить 40–76 % U). Всі уранові руди можна класифікувати (табл. 18.1) за декількома ознаками, причому спосіб отримання урану з руд визначається, в першу чергу, їх хімічним складом.

Таблиця 18.1 – Загальна класифікація уранових руд

Класифікація руд U			
за вмістом		за складом нерудної складової	
тип	вміст U, %	тип	вміст компонентів
дуже багаті	> 1	силікатні	основа – силікати
багаті	1–0,5	карбонатні	10–15 % карбонатів
середні	0,5–0,25	сульфідні	8–10 % сульфідів
рядові	0,25–0,1	каустоболітні	основа – органічні речовини
бідні	> 0,1 %		

Природний уран складається з трьох ізотопів (табл. 18.2); штучно було отримано ще 11 ізотопів з масовими числами від 227 до 240. З ^{235}U і ^{238}U ведуть родовід два радіоактивних ряди, причому ядра цих двох ізотопів здатні ділитися спонтанно, а також при захваті як повільних (^{235}U), так і швидких (^{235}U, ^{238}U) нейтронів. Як видно зі співставлення ефективних перерізів захвату нейтронів, ^{235}U є найбільш ефективним ядерним пальним в уранових реакторах, однак його невеликий вміст у природі створює технологічну проблему розділення ізотопів ^{235}U і ^{238}U.

Уран – сріблясто білий метал, схожий на сталь, але значно важчий за неї. Серед фізичних характеристик урану (табл. 18.3) слід, в першу чергу, відзначити його низьку електричну провідність. Іншою особливістю урану, для якого відомі три алотропні модифікації (α, β і γ), є анізотропія багатьох фізичних властивостей, зокрема електричного опору, коефіцієнта терміч-

ного розширення тощо. Крім того, механічні властивості металічного урану суттєво залежать від способу його обробки.

Таблиця 18.2 – Характеристика природних ізотопів урану

Ізотоп	Період напіврозкладу, років	Сумарний вміст у природі, %	Ефективний переріз захвату нейтронів, 10^{-28} м^2
^{234}U	$2{,}5\cdot10^5$	0,0057	97
^{235}U	$7{,}1\cdot10^8$	0,7024	683
^{238}U	$4{,}5\cdot10^9$	99,2739	2,7

Таблиця 18.3 – Фізична характеристика урану

Характеристика	Значення
Електронна конфігурація	$5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
Атомний радіус, нм	0,153
Іонні радіуси, нм	U^{+3} (0,103); U^{+4} (0,093); U^{+5} (0,087); U^{+6} (0,083)
Густина, г/см^3	19,04
$t_{пл}$, °C	1132
$t_{кип}$, °C	3318
Електр. опір, мкОм·м	0,283

Під дією власного радіоактивного випромінення уран розпухає через утворення продуктів поділу, головним чином ксенону (35 %) і криптону (4 %). При високому відсотку «вигорання» (більше 0,3 % атомів при 600 °C) спостерігається суттєва зміна форми і локальне збільшення об’єму до 100 %.

18.2. Хімічна характеристика

Електронна конфігурація урану (табл. 18.4) вказує на його належність до актинідів. У сполуках уран проявляє чотири ступеня окиснення, серед яких найбільш стійким є +6, а найменш стійким +5. Загальна характеристика іонів урану у цих ступенях окиснення наведена у табл. 18.4.

Таблиця 18.4 – Загальна характеристика іонних форм урану в різних ступенях окиснення

Ступінь окиснення	Забарвлення сполук	Шлях отримання
+3 (U^{3+})	червоний	Розчинення UCl_3; відновлення U (+4) або U (+6). Сполуки U (+3) легко окиснюються
+4 (U^{4+})	зелений	Розчинення урану в кислотах
+5 (UO_2^+ , U^{+5})	блідо-жовтий, сірий	Розчинення UCl_5, електролітичне відновлення U (+6). Легко диспропорціонує у розчині на U (+4) і U (+6)
+6 (UO_2^{2+})	жовтий	Дія окисників на уран та його сполуки. Найбільш стійкий ступінь окиснення

18.2.1. Хімічні властивості простої речовини

Металічний уран має високу хімічну активність. У реакціях з неметалами (табл. 18.5) особливе значення має ступінь подрібнення металу, а також температура. З більшістю металів утворюються інтерметалічні сполуки.

Таблиця 18.5 – Реакції металічного урану з деякими неметалами та їх сполуками

Реагент	Температура взаємодії, °С		Продукти
	компактний U	порошок U	
H_2	250	25	UH_3
C	1800 –2400	800 –1200	UC, U_2C_3, UC_2
P	–	600 –1000	U_3P_4
N_2	700	500	UN, U_4N_7, UN_2
O_2	150 –350	пірофорний	UO_2, U_3O_8
F_2	25	–	UF_6
Cl_2	500 – 600	150 –180	UCl_4, UCl_5, UCl_6
Br_2	650	210	UBr_4
I_2	350	260	UI_3, UI_4
H_2O	100	25	UO_2
HF	–	200 – 400	UF_4
HCl	–	250 –300	UCl_3
NH_3	700	400	U_4N_7
CH_4	–	900	UC

Реакції з кислотами мають свої особливості (табл. 18.6). Як правило, при цьому утворюються сполуки U (+4), за винятком реакції з HNO_3, яка переводить уран в UO_2^{2+}. Складний механізм взаємодії з галогенводневими кислотами пояснюється нерозчинністю продуктів (HF) та недостатньою окисною здатністю цих кислот (HCl). Остання проблема вирішується шляхом додавання до кислоти більш сильних окисників (H_2O_2, HNO_3 і т.ін.). Органічні кислоти розчиняють метал лише у присутності HCl з утворенням солей U (+4).

Таблиця 18.6 – Дія концентрованих кислот на компактний металічний уран

Кислота	Швидкість реакції	Продукти	Примітки
HF	повільна	UF_4	Утворюється нерозчинна плівка
HCl	швидка	UCl_3, UCl_4	Складний механізм реакції
HNO_3	середня	$UO_2(NO_3)_2$	–
H_2SO_4	повільна	$U(HSO_4)_4$	З розведеною H_2SO_4 не взаємодіє
H_3PO_4	повільна	$U(HPO_4)_2$	Швидко реагує з гарячою H_3PO_4

Розчини лугів практично не діють на металічний уран, але у присутності H_2O_2 розчинення відбувається з помітною швидкістю завдяки утворенню похідних U (+6) чи U (+4) залежно від концентрацій H_2O_2 і NaOH та їх співвідношення. У присутності надлишку H_2O_2 можуть утворюватись пероксидні похідні U (+6) різного складу (Na_2UO_6, Na_4UO_8 і т.ін.):

$$U + 2H_2O_{2\,(конц)} \rightarrow U(OH)_4\downarrow$$

$$2U + 6H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2U_2O_7 + 7H_2O$$

$$U + 6H_2O_2 + 4NaOH \rightarrow Na_4UO_8 + 8H_2O$$

18.2.2. Бінарні сполуки урану

Найважливішими бінарними сполуками урану є оксиди, гідрид, карбіди, нітриди та галогеніди.

Сполуки урану з оксигеном мають змінний склад. Найважливішими сполуками цього типу є чорно-коричневий UO_2, зелено-чорний U_3O_8 і помаранчево-жовтий UO_3. Останній оксид отримують термічним розкладанням $(NH_4)_2U_2O_7$, а інші оксиди можна отримати відновленням UO_3

$$(NH_4)_2U_2O_7 \xrightarrow{t=250-280\,^\circ C} 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

$$3UO_3 \xrightarrow{t=700\,^\circ C} U_3O_8 + 1/2O_2,$$

$$UO_3 + CO \xrightarrow{t=350\,^\circ C} UO_2 + CO_2$$

UO_2 має основний характер, але не реагує з розчином HCl будь-якої концентрації і взагалі має низьку хімічну активність. Кращими розчинниками для нього є концентровані H_2SO_4 і HNO_3, причому в останньому випадку відбувається окиснення U (+4) в U (+6)

$$UO_2 + 2H_2SO_{4\,(конц)} \rightarrow U(SO_4)_2 + 2H_2O$$

$$UO_2 + 4HNO_{3\,(конц)} \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

UO_3 – амфотерний оксид, що розчиняється в усіх кислотах (навіть в етановій) з утворенням солей уранілу, а в розчинах лугів утворює уранати

$$UO_3 + 2HCl \rightarrow (UO_2)Cl_2 + H_2O$$

$$2UO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2U_2O_7 + H_2O$$

U_3O_8 з кислотами-неокисниками дає суміш похідних U (+4) і U (+6), а у присутності окисників тільки похідні U (+6)

$$U_3O_8 + 4H_2SO_{4\,(конц)} \rightarrow U(SO_4)_2 + 2(UO_2)SO_4 + 4H_2O$$

$$U_3O_8 + 8HNO_{3\,(конц)} \rightarrow 3(UO_2)(NO_3)_2 + 2NO_2 + 4H_2O$$

Гідроксиди, що відповідають переліченим оксидам, малорозчинні у воді, тому можуть бути отримані обмінними реакціями

$$UF_6 + 6NaOH_{(розв)} \rightarrow UO_2(OH)_2\downarrow + 6NaF + 2H_2O$$

Їх невисока хімічна активність зменшується з часом, причому стійкість гідроксидів до розкладання на оксид і воду збільшується зі зростанням ступеня окиснення урану.

Відомо багато галогенідів урану, серед яких технологічне значення мають фториди і хлориди. Найбільш значущими серед шести відомих фторидів є UF_4 і UF_6. Першу з цих сполук отримують дією $HF_{(конц)}$ на розчинні сполуки U (+4)

$$U(SO_4)_2 + 4HF_{(конц)} \rightarrow UF_4\downarrow + 2H_2SO_4$$

UF_4 погано розчиняється у воді, розведених розчинах кислот і лугів, проте легко розкладається концентрованими лугами і розчиняється у нітратній кислоті з утворенням сполуки U (+6)

$$UF_4 + 4NaOH_{(конц)} \rightarrow U(OH)_4\downarrow + 4NaF$$

$$UF_4 + 4HNO_3 \rightarrow (UO_2)(NO_3)_2 + 4HF + 2NO_2$$

UF_6 – єдина летка сполука урану ($t_{кип}$ = 56,5 °C), яку отримують шляхом дії F_2 на сполуки урану. На відміну від хімічно інертного UF_4, гексафторид легко реагує з водою, а також з великою кількістю органічних розчинників

$$UF_6 + 2H_2O \rightarrow (UO_2)F_2 + 4HF$$

Обидва фториди при нагріванні з MF (M = Na, K, Rb, Cs) утворюють комплекси, причому для UF_6 ця властивість виражена яскравіше з огляду на існування трьох типів комплексів: $M[UF_7]$, $M_2[UF_8]$ і $M_3[UF_9]$.

Якщо відновлення UF_4 відбувається у жорстких умовах, то UF_6 взаємодіє з більшістю металів вже за невисоких температур, що ускладнює способи його зберігання. Кращим матеріалом для роботи з UF_6 є тефлон, але задовільні результати отримують і при роботі з Cu, Ni та Al.

Хлориди урану – UCl_3, UCl_4, UCl_5, UCl_6 – дуже гігроскопічні сполуки, причому нижчі хлориди при взаємодії з водою переходять в $(UO_2)Cl_2$ завдяки окисненню або диспропорціонуванню

$$2UCl_5 + 2H_2O \rightarrow UCl_4 + (UO_2)Cl_2 + 4HCl$$

Темно-сірий пірофорний порошок UH_3 має високу хімічну активність. Він розчиняється в гарячих мінеральних кислотах, а термічне розкладання починається лише при 400 °C

$$2UH_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 2U(SO_4)_2 + 7H_2$$

У промислово значущих синтезах сполук урану замість металу доцільно використовувати саме гідрид (табл. 18.7).

Таблиця 18.7 – Схеми найважливіших перетворень UH_3

Реагент	H_2O	Cl_2	H_2S	HF	HCl
t, °C	350	200	450	400	250 –300
Продукт	UO_2	UCl_4	US_2	UF_4	UCl_3

Карбіди урану (UC, U_2C_3, UC_2) легко розкладаються водою і кислотами. Бориди (UB_2, UB_4, UB_{12}) і силіциди (USi, USi_2, USi_3) реагують лише з гарячими кислотами-окисниками (HNO_3, $H_2SO_{4\,(конц)}$), а також з HF. Нітриди урану легко окиснюються на повітрі, погано розчиняються у кислотах або лугах, але розкладаються розтопленими лугами.

18.2.3. Інші сполуки урану

Найбільше практичне застосування серед солей U (+6) знаходять $(UO_2)(NO_3)_2$, $(UO_2)SO_4$, $(UO_2)Cl_2$, $(UO_2)(CH_3COO)_2$, а серед солей U (+4) – тільки $U(SO_4)_2$. Ці сполуки добре розчиняються у воді та помірно – в органічних розчинниках. Ураніл нітрат знайшов найбільше промислове використання серед зазначених солей у класичних методах виділення та очищення елемента завдяки легкості екстракції неполярними розчинниками. Серед важкорозчинних сполук застосування знаходять $(NH_4)_2U_2O_7$, уранати лужних і лужно-земельних металів, змішані фосфати $M(UO_2)PO_4$ (M = K, Na, H), а також пероксид урану.

Для урану відома велика кількість комплексних сполук з широким спектром координаційних чисел. Технологічне значення мають, у першу чергу, комплекси UO_2^{2+}. Найбільшу стійкість серед комплексів ураніл-іона мають комплекси з полідентатними оксигенвмісними лігандами (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ тощо), тоді як комплекси з нітрогенвмісними лігандами є менш стійкими (табл. 18.8).

Таблиця 18.8 – Комплекси урану з оксигенвмісними бідентатними лігандами

Основний ліганд	Відомі комплекси	Найбільш стійкий комплекс	$K_{нест}$
CO_3^{2-}	$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[(UO_2)_2(CO_3)_5(H_2O)_2]^{6-}$, $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$, $[UO_2(CO_3)(OH)(H_2O)_3]^{-}$	$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$	$1{,}7\cdot10^{-23}$
$C_2O_4^{2-}$	$[UO_2(C_2O_4)_3]^{4-}$, $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5(H_2O)_2]^{6-}$, $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, $[UO_2(C_2O_4)(OH)(H_2O)_3]^{-}$	$[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$	$8{,}3\cdot10^{-12}$
SO_4^{2-}	$[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$, $[(UO_2)_2(SO_4)_5(H_2O)_2]^{6-}$ $[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, $[UO_2(SO_4)(OH)(H_2O)_3]^{-}$	$[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$

Більшість комплексів ураніл-іона безбарвні та добре розчиняються у воді; їх утворення треба враховувати при відокремленні та визначенні елемента. Виняток складає лише іон ClO_4^-, для якого комплекси з уранілом невідомі.

Відомі також численні комплекси UO_2^{2+} з різноманітними органічними лігандами. Цікаво, що ЕДТА утворює з уранілом значно менш стійкі комплекси, ніж з більшістю інших елементів. Це дозволяє використовувати ЕДТА як маскуючий агент при відкритті та відділенні ураніл-іона.

18.2.4. Стан іонів урану в розчині

У розчинах можуть існувати у різному вигляді іони урану, що відповідають ступеням окиснення від +3 до +6 включно. Окисно-відновні характеристики рівноваги між цими іонами наведено на рис. 18.1, де над стрілками вказані потенціали відповідних переходів у вольтах.

$$UO_2^{2+} \xrightarrow{+0{,}05} UO_2^{+} \xrightarrow{+0{,}62} U^{4+} \xrightarrow{-0{,}61} U^{3+} \xrightarrow{-1{,}80} U$$

Рис. 18.1. Діаграми Латимера для різних станів урану

Іон U^{3+} у розчині легко окиснюється навіть водою, тому сполуки урану в цьому ступені окиснення не знаходять технологічного використання

$$2UF_3 + 8H_2O \rightarrow 2U(OH)_4\downarrow + H_2\uparrow + 6HF$$

Розчини солей U^{4+} стійкі при відсутності кисню в темряві і можуть бути отримані як розчиненням у воді відповідних сполук U (+4), так і відновленням сполук U (+6) у кислому середовищі

$$(UO_2)SO_4 + NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + NaHSO_4 + H_2O$$

Кисле середовище, з одного боку, полегшує кількісне відновлення ураніл-іона, а з іншого – зменшує доволі сильний гідроліз U^{4+}

$$U^{4+} + H_2O \leftrightarrows UOH^{3+} + H^+$$

Сам іон U^{4+} використовують як відновник у кислому середовищі, зокрема при відновленні Pu (+4) і Pu (+6) до Pu (+3).

Існування іона UO_2^{2+} при pH < 2,5 підтверджене численними дослідженнями; при більш високих значеннях pH домінують продукти гідролізу ураніл-іона різного складу. Залежно від концентрації UO_2^{2+}, початок осадження ураніл гідроксиду відбувається при різних значеннях pH, (табл. 18.9).

Таблиця 18.9 – pH початку осадження (UO_2) з розчину $(UO_2)(ClO_4)_2$

$-\lg c\left(UO_2^{2+}\right)$	1	2	3	4	5
pH початку осадження гідроксиду	4,47	5,27	5,90	6,62	7,22

Як вже зазначалось, ступінь окиснення +6 є найбільш стабільним для урану. Але у кислих розчинах ураніл-іон може проявляти окисні властивості, відновлюючись, переважно, до U (+4)

$$(UO_2)SO_4 + (NH_2)_2CSO_2 + H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + (NH_2)_2CO + SO_2 + H_2O$$

Наведені хімічні властивості сполук урану зумовлюють технологічне застосування саме U (+4) і U (+6), причому спочатку отримують сполуки U (+6), далі їх переводять у сполуки U (+4) і потім відновлюють до металічного урану.

Плутоній

У 1940 році в продуктах опромінення урану групою американських фізико-хіміків було відкрито два нові елементи, що зайняли 93 і 94 місця у Періодичній системі. Свої назви ці два елементи – ***нептуній*** і ***плутоній*** – отримали завдяки будові Сонячної системи, у якій безпосередньо за Ураном розташовані планети Нептун і Плутон.

18.3. Загальна характеристика

Вміст Pu у природних джерелах є невеликим, співвідношення Pu : U складає біля 10^{-11}. Тому єдине джерело отримання цього елемента – ядерні реакції перетворення ^{238}U

$$^{238}U\ (n, \gamma) \rightarrow {}^{239}U\ (\beta) \rightarrow {}^{239}Np\ (\beta) \rightarrow {}^{239}Pu$$

Особливості техпроцесу отримання Pu пов'язані з утворенням декількох його ізотопів, а також інших трансуранових елементів. Це позначається на якості Pu і створює проблеми при його виділенні. Відомо 15 ізотопів плутонію, серед яких найбільше значення має ^{239}Pu. Однак цей ізотоп має високу радіаційну активність, тому хімічні властивості плутонію досліджують переважно на менш активних ізотопах ^{242}Pu і ^{244}Pu. Саме ізотоп ^{244}Pu має найбільший період напіврозкладу серед усіх ізотопів Pu – $7{,}6 \cdot 10^7$ років.

Металічний плутоній залежно від температури існує у шести кристалічних модифікаціях, причому деякі фізичні властивості цих модифікацій суттєво відрізняються (табл. 18.10). Цікаво, що плутоній належить до металів, які зменшуються в об'ємі при нагріванні; при плавленні (912 °C) об'єм плутонію зменшується на 2,5 %.

Таблиця 18.10 – Фізичні властивості металічного плутонію

Фаза	T, K	$r_{ат}$, нм	Густина ρ_{293}, г/см^3	Електрична провідність, мкОм·м
α	298	0,158	19,86	1,46
β	366	0,160	17,70	1,09
γ	508	0,160	17,14	1,08
δ	593	0,164	15,92	1,01
η	738	0,164	16,00	1,02
ε	763	0,162	16,51	1,02

18.4. Хімічна характеристика

Електронна конфігурація атома плутонію у незбудженому стані виглядає так: $5d^{10}5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$. Валентні електрони $5f$ і $7s$ підрівнів забезпечують спектр ступенів окиснення від +3 до +6 (табл. 18.11), причому найбільш стабільним є ступінь окиснення +4. Плутоній у низьких ступенях окиснення існує в водних розчинах у формі катіонів, які, до того ж, помітно гідролізують, тоді як у вищих ступенях окиснення він існує лише ут формі оксокатіонів.

Таблиця 18.11 – Характеристика іонних форм плутонію

Ступінь окиснення	Форма існування	Колір сполук
+3	Pu^{3+}	синій
+4	Pu^{4+}	жовто-коричневий
+5	PuO_2^+	червоно-фіолетовий
+6	PuO_2^{2+}	рожево-коричневий

Основним методом отримання металічного плутонію зі сполук є відновлення галогенідів. Раніше для цього використовували фторид

$$PuF_4 + 2Ba \xrightarrow{t=1400\,^\circ C} 2BaF_2 + Pu \qquad (18.1)$$

через його низьку гігроскопічність, порівняно з хлоридом. Однак використання хлоридів зменшує приблизно у 100 разів нейтронний потік, що ви-

никає при дії α-частинок на атоми галогенів. Отриманий таким шляхом плутоній має до 1 % домішок, тому для глибокого очищення використовують зонну плавку.

18.4.1. Хімічні властивості простої речовини

Металічний плутоній досить активно вступає у реакції, особливо при підвищеній температурі

$$2Pu + 3H_2 \xrightarrow{t=50-200\ ^\circ C} 2PuH_3,$$

$$2Pu + N_2 \xrightarrow{t=900\ ^\circ C} 2PuN \text{ (вихід незначний)}$$

$$Pu + 2Cl_2 \xrightarrow{t\ \hat{e}^3\grave{i}\ \acute{i}\ \grave{a}\grave{o}\acute{i}\ \grave{a}} PuCl_4$$

$$Pu + 2S \xrightarrow{t=400-600\ ^\circ C} PuS_2$$

$$Pu + O_2 \xrightarrow{t>300\ ^\circ C} PuO_2$$

Як видно з наведених рівнянь, активні окисники переводять металічний плутоній у Pu (+4); менш активні – у Pu (+3). Специфічним є характер взаємодії плутонію з киснем. До 50 °С плутоній лише вкривається захисним шаром оксиду PuO, але у вологому повітрі швидкість окиснення зростає, причому утворюється вже PuO_2. Вище 300 °С Pu загоряється, причому, крім PuO_2, спостерігається утворення пероксидів.

З неокиснювальними, а також з розведеними окиснювальними кислотами плутоній реагує легко

$$2Pu + 6HCl \rightarrow 2PuCl_3 + 3H_2$$

$$Pu + 4HNO_{3\ (розв)} + O_2 \rightarrow Pu(NO_3)_4 + 2H_2O$$

З розчинами лугів плутоній не взаємодіє. Характер взаємодії з іншими металами визначається структурою Pu та його фізико-хімічними властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей більшості металів. У цілому Pu проявляє тенденцію до утворення інтерметалічних сполук, тому для роботи з рідким плутонієм важко підібрати матеріал обладнання. Як було встановлено, найбільш стійкими до дії рідкого плутонію є W і Ta.

18.4.2. Стан іонів плутонію в розчинах

Гідроксиди Pu (+3) і Pu (+4) осаджуються розчином амоніаку або лугу з відповідних розчинів солей, Pu (+5) у вигляді гідроксиду не осаджується, а Pu (+6) утворює в лужних розчинах осад плутонату

$$Pu(NO_3)_3 + 3NaOH + xH_2O \rightarrow Pu(OH)_3\downarrow\cdot xH_2O + 3NaNO_3 \ (ДР = 2{,}7\cdot10^{-20})$$

$$Pu(NO_3)_4 + 4NH_4OH + xH_2O \rightarrow Pu(OH)_4\downarrow\cdot xH_2O + 4NH_4NO_3 \ (ДР = 7{,}0\cdot10^{-56})$$

$$PuO_2Cl_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2PuO_4\downarrow + 2NaCl + 2H_2O$$

Обидва названих гідроксиди мають основний характер: легко розчиняються у кислотах та не розчиняються у лугах.

У розчинах іони плутонію у різних ступенях окиснення гідролізують за складними механізмами. Так, мономерний гідроліз солей Pu^{3+} і Pu^{4+} можна описати приблизною схемою

$$Pu^{z+} + H_2O \leftrightarrows Pu(OH)^{(z-1)+} + H^+$$

Однак іон Pu^{4+} схильний до полімерного гідролізу

$$2[Pu(H_2O)_n]^{4+} \leftrightarrows [(H_2O)_nPuOPu(H_2O)_{n-1}]^{6+} + 2H^+$$

Хімічні властивості Pu (+4) у полімеризованому стані суттєво відрізняються від властивостей у мономерній формі. Так, екстракція колоїдних сполук Pu різними розчинниками різко зменшується. Подібні труднощі усуваються шляхом деполімеризації нагріванням у розчині нітратної кислоти або зміною ступеня окиснення Pu.

Серед розчинних солей плутонію найбільше значення мають нітрати і сульфати. Термічна стійкість $Pu(NO_3)_4\cdot5H_2O$ не досить висока: при 60 °С починається його плавлення у кристалічній воді з одночасним розкладанням. $Pu(SO_4)_2\cdot4H_2O$ більш стійкий; кристалізаційна вода видаляється при 270 –280 °С, а розкладання спостерігається в інтервалі 280– 450 °С.

З нерозчинних солей аналітичне значення мають йодати $Pu(IO_3)_3$ і $Pu(IO_3)_4$, причому $Pu(IO_3)_4$ легко відновлюється до $Pu(IO_3)_3$

$$2Pu(IO_3)_4 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2Pu(IO_3)_3 + H_2SO_4 + 2HIO_3$$

$PuF_3 \cdot H_2O$ і $PuF_4 \cdot 2{,}5H_2O$ осаджують з відповідних розчинів додаванням HF. При нагріванні до 200 – 400 °C кристалогідрати перетворюються у безводні солі, які можуть бути використані для отримання металічного плутонію за реакцією (18.1).

Комплексоутворення суттєво впливає на поведінку Pu у процесах виділення та визначення цього елемента. Так, Pu^{3+} не утворює комплексів лише з ClO_4^-. За міцністю зв'язування у комплекси з Pu^{3+} ліганди можна розташувати у приблизний ряд

$$\text{ЕДТА}^{4-} > C_4H_4O_6^{2-}\ \text{(тартрат)} > C_6H_5O_7^{3-}\ \text{(цитрат)} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$$

Вказані аніони утворюють з Pu^{3+} суттєво менш стійкі комплекси, ніж з Pu^{4+}, U^{4+} і т.ін. Цю особливість використовують при відділенні плутонію від інших елементів, що заважають, методами екстракції та іонного обміну.

Особливе місце у хімії Pu посідають комплекси із забарвленими органічними реагентами, які використовують для спектрофотометричного визначення мікрограмових кількостей елемента. Як правило, такі комплекси містять Pu^{4+}, який взаємодіє з «хромофорним центром» ліганду, наприклад –N=N–, та поглиблює його забарвлення.

Загалом з усіх іонів Pu найбільш стійкі комплекси утворює Pu^{4+} при pH < 7, тоді як іон PuO_2^+ комплексів практично не утворює. Ряд, у якому схильність до гідролізу та комплексоутворення зменшується, виглядає так:

$$Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^+$$

18.4.3. Окисно-відновні властивості іонів плутонію

Потенціали пар гідратованих іонів Pu близькі між собою (рис. 18.2) і значно відрізняються від потенціалу переходу $Pu^{3+} \rightarrow Pu$, тому при певних умовах може бути досягнута рівновага в одному розчині іонів усіх ступенів окиснення. Наведена діаграма відповідає незакомплексованим іонам у розчинах з аніонами ClO_4^-; потенціали пар комплексних іонів плутонію суттєво відрізняються від вказаних у схемі.

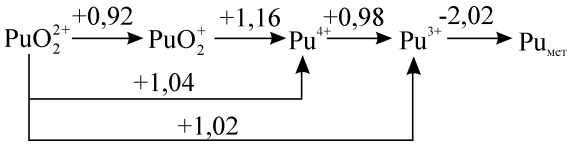


Рис. 18.2. Діаграми Латимера для різних станів плутонію

Крім власне потенціалів, на характер взаємодії впливає склад розчину через схильність Pu до комплексоутворення. Крім того, плутоній в проміжних ступенях окиснення схильний до диспропорціонування, що ускладнює його отримання у строго визначеному ступені окиснення.

Висока питома α-активність препаратів ^{239}Pu зумовлює не лише ініціювання ***радіолізу***, тобто процесу радіологічного розкладання води, а й зміну у ступені окиснення власне плутонію. Так, через 10 місяців у розчині, що на початку містив 0,0045 моль/л Pu (+6) і 0,3 моль/л HNO_3, було знайдено 83,3 % Pu (+4). Зміна ступеня окиснення спостерігається й під дією інтенсивного γ-випромінювання.

Найбільшу ж стабільність у водних розчинах має Pu (+6) у присутності кислоти та сильних окисників.

18.5. Технологія U і Pu

Для видобування урану технологічно доцільно використовувати руди з вмістом елемента на рівні 0,01–0,015 %, хоча у США використовують і руди з вмістом урану 0,006 %. Приблизна схема виділення урану з руд наведена на рис. 18.3.

Незбагачену руду обробляють розчином H_2SO_4 або Na_2CO_3 для переводу урану в розчин у вигляді комплексних іонів $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ або $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Далі проводиться очистка сорбцією на іонообмінних смолах або екстракцією органічними розчинниками. Після подальшої очистки отримують U_3O_8 або UO_3, які переводять у UF_4. Останній продукт використовують як для одержання металічного урану, так і для переводу його в леткий UF_6. Металічний уран одержують кальційтермічним чи магнійтермічним відновленням або електролізом при 800–1200 °C. Дуже важливим

процесом технології урану є збагачення продукту ізотопом ^{235}U – основним компонентом ядерного палива. Цей процес відбувається методами газової термодифузії, центрифугування і деякими іншими, що базуються на відмінності мас ізотопів ^{235}U і ^{238}U.

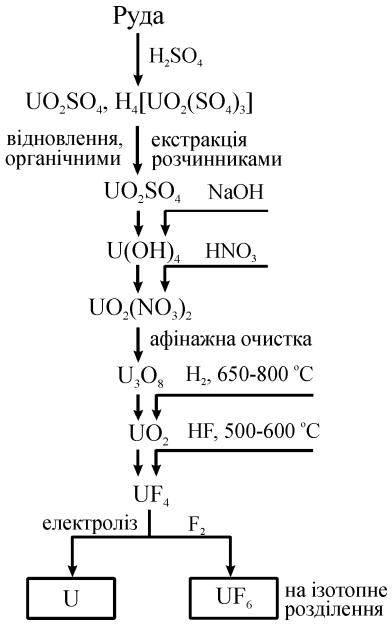


Рис. 18.3. Схема виділення U з руд

Під час роботи ядерного реактора у його стрижнях накопичуються продукти розкладу ядерного пального. Багато з цих продуктів добре поглинають нейтрони і цим гальмують основний ланцюговий процес. У деякий країнах (Франція, Велика Британія) ядерні стрижні періодично переробляють для відділення продуктів розкладу та трансплутонових елементів. Схема виділення урану і плутонію зі стрижнів наведена нижче (рис. 18.4).

Використання технологічного циклу переробки стрижнів пов'язане з певними труднощами. По-перше, стрижні мають високу радіоактивність і працювати з ними можна лише дистанційно. По-друге, усі операції необ-

хідно проводити обережно, щоб не накопичити критичну масу актинідів, яка для плутонію складає 500–1000 г у насиченому водному розчині. По-третє, операції розділення компонентів стрижнів іноді треба повторювати багато разів, що підвищує вартість переробки.

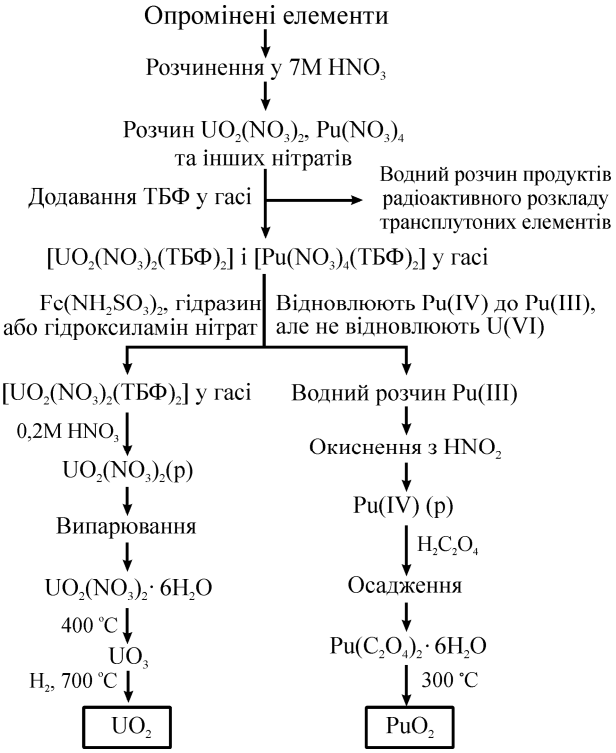


Рис. 18.4. Схема отримання U і Pu з ядерного пального

Саме тому деякі країни (наприклад, США) вважають недоцільним переробку стрижнів і вважають за краще зберігати високоактивні стрижні у безпечних місцях. Найбільш безпечною технологією зберігання вважається спікання радіоактивних відходів з оксидами SiO_2 і B_2O_3 для отримання стійкого боросилікатного скла, яке потім зберігається у безпечному місці. Однак пошук безпечних місць зберігання радіоактивних відходів залишається однією з величезних екологічних проблем сьогодення.

Радій

Цей елемент було відкрито у 1898 році подружжям Кюрі в урановій смолці. Це відкриття не було випадковим, адже радіоактивність мінерала була вища, ніж чистого урану, що вказувало на присутність більш радіоактивного елемента. Саме завдяки радіоактивності відкритий елемент отримав свою назву ***радій*** (лат. radius – промінь).

18.6. Загальна характеристика

Радій – елемент другої групи, аналог лужно-земельних металів. Ізотопи радію, що зустрічаються у природі, є дочірніми продуктами розкладання U або Th, тому власних радієвих мінералів не існує. Загальний вміст Ra у шарі земної кори товщиною 1,6 км оцінюють лише у $1{,}8 \cdot 10^7$ т, а найбільш багаті, за вмістом радію, уранові мінерали містять лише приблизно 10^{-7} % (мас.) цього елемента. Крім уранових руд, джерелом радію можуть бути підземні води деяких нафтоносних районів; вміст Ra у таких водах складає біля 10^{-9} г/л.

Основні фізичні характеристики радію представлено у табл. 18.12. Температури плавлення і кипіння радію встановлені лише приблизно, причому вже при 700 °С Ra починає помітно сублімуватися.

Таблиця 18.12 – Фізичні характеристики радію

Характеристика	Значення
Електронна конфігурація	$7s^2$
Атомний радіус, нм	0,235
Іонний радіус, нм	Ra^{+2} (0,144)
Густина, г/см^3	5,5– 6,0
$t_{пл}$, °С	700– 960
$t_{кип}$, °С	1140 –1500
Електр. опір, мкОм·м	1,71 (для рідкого стану)

Важливою властивістю для радію є його радіоактивність. На повітрі всі сполуки радію світяться блідо-голубим сяйвом через збудження молекул N_2 α-частинками. Внаслідок радіолізу води з розчинів постійно виді-

ляються гази – приблизно 13 $см^3$ на 1 г Ra. При зберіганні безбарвні солі цього елемента змінюють колір: бромід стає коричневим, а хлорид – жовтуватим.

Відомо чотири природних ізотопи радію: ^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra і ^{228}Ra (табл. 18.13); інші дев'ять ізотопів отримано штучним шляхом. Найбільше практичне значення має ^{226}Ra завдяки великому періоду напіврозкладу і поширеності ^{238}U, з якого отримують ^{226}Ra. Радіоактивний ланцюг ^{226}Ra складається з великої кількості продуктів його розкладання, що присутні у рівноважній або нерівноважній з радієм кількостях. Рівновага з усіма продуктами розкладання досягається лише впродовж приблизно 140 років.

Таблиця 18.13 – Характеристика природних ізотопів радію

Масове число	Період напіврозкладу	Позначення	Назва
223	11,7 діб	AcX	актіній-ікс
224	3,6 доби	ThX	торій-ікс
226	≈ 1600 років	–	–
228	6,7 року	$MsTh_1$	мезоторій I

Препарати Ra вивільнюють певну кількість тепла через самопоглинання енергії α- і β-частинок. Для препаратів радію, що зберігалися 2 роки після виготовлення, тепловиділення складає біля 500 Дж/г·год.

Радій та його препарати – сильно токсичні речовини через свою радіоактивність. Вони є джерелом широкого спектра α-, β- і γ-випромінення, а також радіоактивного газу радону. Найбільша небезпека пов'язана з потраплянням Ra в організм, де він накопичується переважно (до 99 %) у кістках. Максимально припустима кількість ^{226}Ra в організмі людини складає 0,1 мкг, тому роботу з радієм слід проводити лише у спеціально обладнаних приміщеннях.

18.6.1. Хімічні властивості простої речовини

Металічний радій отримують електрохімічним відновленням з розчинів його солей на ртутному катоді. Щойно отриманий радій – білий блиску-

чий метал, який швидко реагує з компонентами повітря і втрачає первинний блиск.

Відповідно до електронної конфігурації $7s^2$, радій у сполуках має лише один ступінь окиснення (+2), причому втрата двох зовнішніх електронів металічним Ra відбувається легко. Тому при взаємодії з більшістю неметалів утворюються бінарні похідні Ra (+2)

$$2Ra + O_2 \rightarrow 2RaO$$

$$3Ra + N_2 \rightarrow Ra_3N_2$$

Легко відбуваються і реакції з водою та кислотами

$$Ra + 2H_2O \rightarrow Ra(OH)_2 + H_2$$

$$Ra + H_2SO_{4\,(розв)} \rightarrow RaSO_4\downarrow + H_2$$

Тобто за своєю хімічною поведінкою радій схожий на інші лужноземельні метали, зокрема на Ba.

18.6.2. Сполуки радію

Найбільш дослідженими сполуками Ra є хлорид і бромід. Саме ці сполуки використовують у процесах дробної кристалізації при розділенні Ra і Ba.

Безводний $RaCl_2$ синтезують нагріванням $RaSO_4$ у парі HCl і CCl_4 або тривалим нагріванням $RaCl_2 \cdot 2H_2O$ при 150 °C. Кристалогідрат $RaCl_2$ можна отримати, наприклад, розчиненням $RaCO_3$ у хлоридній кислоті з подальшим упарюванням розчину. Ця сіль, як і більшість інших солей Ra, ізоморфна барій хлориду, що ускладнює відділення радію від барію. Радій бромід має схожі на $RaCl_2$ властивості.

Серед нерозчинних солей радію можна виділити карбонат і хромат. Перша сіль легко випадає в осад при додаванні Na_2CO_3 до розчину з присутнім Ra^{2+}

$$RaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow RaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

$RaCO_3$ використовують для отримання розчинних сполук радію, для чого карбонат розчиняють у відповідній кислоті. Порівняно з $BaCO_3$, радій

карбонат має більшу термічну стійкість: при 400 –800 °С відбувається розкладання переважно барієвої солі.

Радій хромат має нижчу за $BaCrO_4$ розчинність і, на відміну від останнього, при кип'ятінні з розчином Na_2CO_3 не переходить у карбонат. Цю властивість використовують у хроматному методі розділення Ba і Ra, адже карбонат легко розчиняється навіть у розведених кислотах, тоді як $RaCrO_4$ можна розчинити лише у концентрованій гарячій HNO_3

$$2RaCrO_4 + 4HNO_3 \rightarrow 2Ra(NO_3)_2 + H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Як комплексоутворювач радій суттєво поступається іншим лужноземельним металам. Константи стійкості аналогічних комплексів знаходяться у такому співвідношенні:

$$Ra < Ba < Sr < Ca$$

Це дозволяє використовувати іоно-обмінний спосіб розділення вказаних елементів з метою виділення Ra.

18.6.3. Технологія радію

Головна технологічна проблема при виділенні радію з уранових руд – відокремлення мікрокількостей Ra від макрокількостей інших елементів. При цьому процес виділення у більшості технологічних схем розкладається на два етапи:

1) відділення Ra і Ba від U та інших макрокомпонентів руд;

2) розділення Ra і Ba.

Залежно від форм знаходження радію в руді, а також від складу руди на практиці виділяють три різних випадки:

радій знаходиться у руді в кислоторозчинній формі;

радій знаходиться у кислотонерозчинній формі, або після виділення переходить разом з барієм у осад;

радій лише частково виділяється разом з барієм у осад.

З цих випадків перший і другий є найбільш вигідними. При цьому схема виділення Ra може бути такою (рис. 18.5).



Рис. 18.5 Схема виділення Ra з більшості уранових смоляних руд

У цій схемі барій виступає в ролі інертного носія, разом з яким у осад переходить практично весь радій. Розділення Ba і Ra ведуть методами дробової кристалізації та іонного обміну. У тих випадках, коли подібна схема не працює, використовують більш витончені хімічні та фізико-хімічні методи розділення.

Актиній

18.7. Загальна характеристика

Актиній – один з найменш розповсюджених у природі радіоактивних елементів. Його загальний вміст у земній корі складає біля 11500 т (біля $6 \cdot 10^{-10}$ %), тоді як вміст радію перевищує 40 млн т. Фізичні властивості цього елемента визначені недостатньо (табл. 18.14) через неможливість накопичити його в достатній кількості. Адже період напіврозкладу одного з двох найстабільніших ізотопів (з 23 відомих) є досить малим (табл. 18.15).

Актиній – сріблясто-білий метал, що через високу радіоактивність світиться у темряві. За хімічною поведінкою Ac більш за все нагадує лантан; він має ті ж самі нерозчинні сполуки, що й La, але основність гідрок-

сиду у Ac вища. Всі сполуки актинію мають білий колір у сухому вигляді та безбарвні у розчині.

Таблиця 18.14 – Фізичні характеристики актинію

Характеристика	Значення
Електронна конфігурація	$6d^17s^2$
Атомний радіус, нм	0,203
Іонний радіус, нм	Ac^{3+} (0,111)
Густина, г/см^3	10,1
$t_{пл}$, °C	1050 –1200
$t_{кип}$, °C	3230

Таблиця 18.15 – Характеристика найважливіших ізотопів актинію

Масове число	Період напіврозкладу	Позначення	Назва
227	21,8 року	–	–
228	6,13 годин	MsThII	мезоторій II

Металічний актиній отримують відновленням парою лужного металу галогенідів Ac

$$AcF_3 + 3Li \xrightarrow{t=1100–1275\ °C} 3LiF + Ac$$

Більшість сполук цього елемента отримують методами мікрохімії. Основні реакції отримання сухих сполук Ac наведено у табл. 18.16.

Таблиця 18.16 – Способи отримання найважливіших сполук актинію

Сполука	Реакція отримання	Температура реакції, °C
Ac_2O_3	$Ac_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Ac_2O_3 + 3CO_2 + 3CO$	1100
AcF_3	$Ac(OH)_3 + 3HF \rightarrow AcF_3 + 3H_2O$	700
$AcCl_3$	$2Ac(OH)_3 + 3CCl_4 \rightarrow 2AcCl_3 + 3CO_2 + 6HCl$	500
$AcBr_3$	$Ac_2O_3 + 2AlBr_3 \rightarrow 2AcBr_3 + Al_2O_3$	750
Ac_2S_3	$Ac_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Ac_2S_3 + 3H_2O$	1400

Серед розчинних у воді сполук використовують галогеніди актинію (за винятком AcF_3), а також його нітрат.

18.8. Способи одержання

Зважаючи на близькість хімічних властивостей Ac і La видобування актинію з природних об'єктів, що містять лантан та інші РЗЕ, технологічно недоцільне. Зокрема, найчистіший препарат Ac, виділений з уранових руд містив 0,053 мг Ac і 5 мг La_2O_3. Тому міліграми ^{227}Ac отримують штучно при опроміненні нейтронами ^{226}Ra

$$^{226}Ra + n = {}^{227}Ac + e$$

Після опромінення препарати Ra містять, окрім ^{226}Ra і ^{227}Ac, й ізотопи інших елементів – Rn, Pb, Po, Th, але не РЗЕ. Тому схеми переробки опроміненого радію значно спрощуються. Серед методів переробки такої сировини у першу чергу використовують екстракцію та іонний обмін на радіаційно стійких сорбентах. Так, на рис. 18.6 представлена запропонована бельгійськими вченими схема отримання Ac з опроміненого радію, що базується на методах осадження та іонного обміну. Вона дозволяє виділити до 98 % Ac, а також забезпечує його повну радіохімічну очистку від усіх макроелементів та радіоактивних домішок. На рис. 18.7 наведено схему отримання Ac з $RaBr_2$ на основі методів екстракції та екстракційної хроматографії.

Слід зазначити, що актиній належить до небезпечних радіоактивних токсичних матеріалів з високою питомою α-активністю. Серед продуктів його розкладання особливо небезпечним є Rn, тому до технологічного і лабораторного обладнання висувають підвищені вимоги щодо герметичності.

18.9. Електрохімічні властивості

Наявність декількох ступенів окиснення металів зумовлює існування декількох окисно-відновних систем у водному розчині, потенціали яких наведено в табл. 18.17.

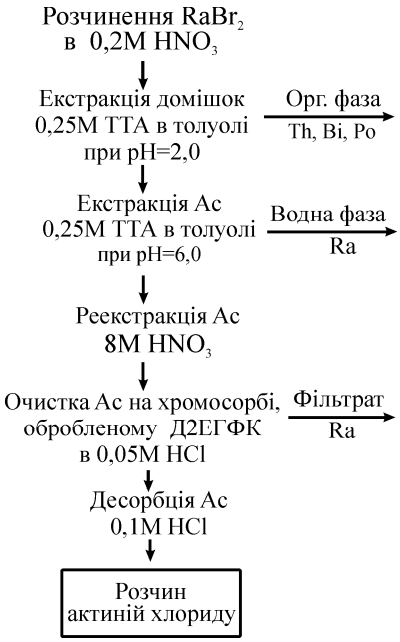


Рис. 18.6. Схема отримання Ac з опроміненого радію

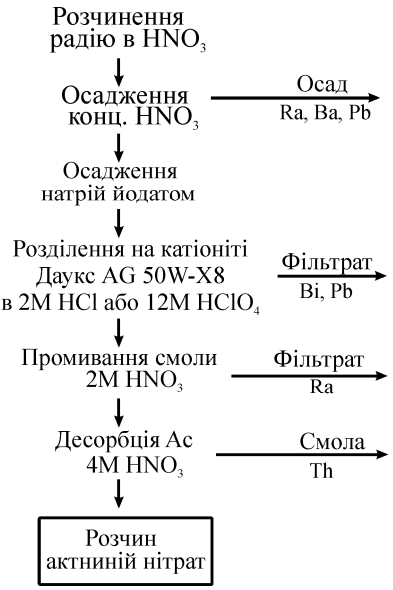


Рис. 18.7. Схема отримання Ac з $RaBr_2$

Таблиця 18.17 – Потенціали окисно-відновних систем

Іонні рівноваги та електродні реакції	Кількісні співвідношення та /або рівноважний потенціал *E*, В
Торій	
0 → +4	
$Th + 2H_2O = ThO_2 + 4H^+ + 4e$	$– 1,789 – 0,059$ pH
$Th^{4+} + 2H_2O = ThO_2 + 4H^+$	$\lg[Th^{4+}] = 7,47 – 4$ pH
$Th = Th^{4+} + 4e$	$– 1,899 + 0,0148 \lg[Th^{4+}]$
Уран (розчин)	
$U^{4+} + H_2O = UOH^{3+} + H^+$	$\lg([UOH^{3+}]/[U^{4+}]) = – 1,16 +$ pH
+3 → +4	
$U^{3+} = U^{4+} + e$	$–0,607 + 0,059 \lg([U^{4+}]/[U^{3+}])$
$U^{3+} + H_2O = UOH^{3+} + H^+ + e$	$–0,538 – 0,059$ pH + $+ 0,059 \lg([UOH^{3+}]/[U^{3+}])$

Продовження табл. 18.17

+4 → +5	
$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^+ + 4H^+ + e$	0,612 – 0,2364 pH + + 0,059 lg([UO_2^+]/[U^{4+}])
$UOH^{3+} + H_2O = UO_2^+ + 3H^+ + e$	0,546 – 0,1773 pH + + 0,059 lg([UO_2^+]/[UOH^{3+}])
+4 → +6	
$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	0,333 – 0,1182 pH + + 0,0295 lg([UO_2^{2+}]/[U^{4+}])
$UOH^{3+} + H_2O = UO_2^{2+} + 3H^+ + 2e$	0,299 – 0,0886 pH + + 0,0295 lg([UO_2^{2+}]/[UOH^{3+}])
+5 → +6	
$UO_2^+ = UO_2^{2+} + e$	0,052 + 0,059 lg([UO_2^{2+}]/[UO_2^+])
Уран (твердофазні реакції)	
$UH_3 = U + 3H^+ + 3e$	0,256 – 0,059 pH
$UH_3 + H_2O = UO + 5H^+ + 5e$	–0,422 – 0,059 pH
$2UH_3 + 3H_2O = U_2O_3 + 12H^+ + 12e$	– 0,545 – 0,059 pH
$UH_3 + 2H_2O = UO_2 + 7H^+ + 7e$	– 0,716 – 0,059 pH
0 → +2	
$U + H_2O = UO + 2H^+ + 2e$	– 1,438 – 0,059 pH
0 → +3	
$2U + 3H_2O = U_2O_3 + 6H^+ + 6e$	– 1,346 – 0,059 pH
0 → +4	
$U + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + 4e$	–1,444 – 0,059 pH
+2 → +3	
$2UO + H_2O = U_2O_3 + 2H^+ + 2e$	–1,163 – 0,059 pH
+3→ +4	
$U_2O_3 + H_2O = 2UO_2 + 2H^+ + 2e$	–1,738 – 0,059 pH
+4 → нестехіометричний оксид	
$3UO_2 + 2H_2O = U_3O_8 + 4H^+ + 4e$	0,533 – 0,059 pH
+4 → +6	
$UO_2 + H_2O = UO_3 + 2H^+ + 2e$	0,368 – 0,059 pH

Закінчення табл. 18.17

нестехіометричний оксид → +6	
$U_3O_8 + H_2O = 3UO_3 + 2H^+ + 2e$	0,038 – 0,059 pH
$U^{4+} + 2H_2O = UO_2 + 4H^+$	$lg[U^{4+}]$= 3,80 – 4pH
$UOH^{3+} + H_2O = UO_2 + 3H^+$	$lg[UOH^{3+}]$= 2,63 – 3pH
$UO_2^{2+} + H_2O = UO_3 + 2H^+$	$lg[UO_2^{2+}]$= 4,97 – 2pH
$UH_3 = U^{3+} + 3H^+ + 6e$	–0,772 – 0,0295 pH +0,0098$lg[U^{3+}]$
$U = U^{3+} + 3H^+ + 3i$	–1,798 + 0,0197$lg[U^{3+}]$
$U^{3+} + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + e$	–0,382 – 0,2364 pH – 0,059 $lg[U^{3+}]$
$UO_2 = UO_2^{2+} + 2e$	0,221 + 0,0295 $lg[UO_2^{2+}]$
$U_3O_8 + 4H^+ = 3\,UO_2^{2+} + 2H_2O + 2e$	–0,403 + 0,1182 pH + 0,0886 $lg[UO_2^{2+}]$

18.10. Застосування

Металічний уран використовують в ядерних реакторах для виробництва електроенергії та плутонію. Матеріал з низьким вмістом ^{235}U можна застосувати як захисний проти γ- і рентгенівського випромінення. ^{235}U – джерело енергії в ядерній зброї.

^{239}Pu використовують в атомних реакторах як ефективне джерело енергії. Ізотоп ^{236}Pu знаходить застосування у портативних джерелах енергії, термін роботи яких досягає 5 і більше років. Зазначимо, що з початку останньої чверті XX сторіччя частка плутонію у радіоактивному забрудненні навколишнього середовища невпинно зростає.

З усієї кількості радію, що видобувається, 85 % використовують у медицині як джерело радону, а 10 % – у виробництві сумішей, що світяться. Приблизно 5 % Ra використовують у металургії для перевірки якості литва та швів. Крім того, ^{226}Ra є одним з γ-радіоактивних стандартів.

^{227}Ac використовують для виготовлення нейтронних джерел, які виявляються корисними в активаційному аналізі деяких металів у рудах. Подібні джерела можуть бути корисними як термоелектричні генератори, адже вони характеризуються високим питомим енерговиділенням (14,5 Вт/г). ^{228}Ac використовують як, радіоактивний індикатор у хімічних

дослідженнях, а також (у суміші з ^{238}Ra) у промисловості та медицині як інтенсивне джерело γ-випромінювання.

При потраплянні в організм актиній здатний накопичуватися у печінці та кістках, причому швидкість його виведення менша за швидкість радіоактивного розпаду.

Контрольні запитання

1. Наведіть інформацію про найважливіші мінерали сировинної бази урану.
2. Наведіть типові реакції урану з простими речовинами.
3. Наведіть типові реакції урану з найважливішими реагентами.
4. У чому полягають особливості поведінки іонів урану в водних розчинах?
5. Охарактеризуйте бінарні сполуки урану з гідрогеном.
6. Дайте характеристику бінарним сполукам урану з оксигеном.
7. Надайте характеристику галідам урану.
8. Які комплексні сполуки урану вам відомі?
9. Що є джерелом одержання плутонію?
10. Наведіть типові реакції, що відображають хімічну активність плутонію.
11. У чому полягають особливості поведінки іонів плутонію у водних розчинах?
12. Охарактеризуйте окисно-відновні властивості плутонію.
13. Що є джерелом одержання радію?
14. Які фізичні характеристики радію вам відомі?
15. Наведіть типові реакції взаємодії металічного радію.
16. Надайте характеристику галідам радію.
17. Які способи виробництва металічного радію використовують у промисловості?
18. Наведіть типові реакції одержання сполук актинію.
19. Які способи отримання актинію застосовують у промисловості?

20. Наведіть хімічні рівняння процесів, що мають місце в технологічних схемах рис. 18.3 – 18.7.

21. Надайте відомості про галузі застосування перелічених радіонуклідів.

22. Проаналізуйте діаграми Пурбе для системи радіонуклід–вода. Які висновки можна зробити на підставі їх аналізу?

Список літератури

1. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева и др. – М. : Наука, 1972. – 616 с.

2. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія : підручник / Л. І. Антропов. – Київ : Либідь, 1993. – 544 с.

3. Баешов А. Электрохимия селена, теллура и полония / А. Баешов, М. Ж. Журинов, С. И. Жданов – Алма-Ата : Наука, 1989. – 172 с.

4. Бусев А. И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Іванов. – М. : Химия, 1978. – 432 с.

5. Васько А. Т. Электрохимия тугоплавких металлов / А. Т. Васько, С. К. Ковач. – Киев : Техника, 1983. – 160 с.

6. Гуляев А. П. Коррозионная стойкость тугоплавких металлов / А. П. Гуляев. – М. : Наука, 1982. – 117 с.

7. Девятых Г. Г. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы / Г. Г. Девятых, Г. С. Бурханов.– М. : Наука, 1993. – 224 с.

8. Электролитический синтез оксидных соединений как основа получения высокоэффективных материалов для литиевых аккумуляторов / Шембель Е. М., Нагирный В. М., Апостолова Р. Д. и др. – Днепропетровск : УГХТУ, 2006. – 207с.

9. Елисеев Ю. С. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении / Ю. С. Елисеев, Н. В. Абраимов, В. В. Крымов. – М. : Высшая школа, 1999. – 525 с.

10. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М. : Металлургия, 1991. – 432 с.

11. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов / А. Н. Зеликман. – М. : Металлургия, 1986. – 440 с.

12. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных и редких металлов / Л. И. Каданер. – Киев : Техника, 1974. – 161 с.

13. Карбонатные породы Украинского щита / Н. И. Половко, Р. И. Сироштан, Н. В. Бондарева и др. – Київ : Наукова думка, 1975. – 152 с.

14. Коган Б. И. Редкие металлы. Прошлое, настоящее и будущее / Б. И. Коган. – М. : Наука, 1978. – 348 с.

15. Комарь Н. П. Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия / Н. П. Комарь. – Харьков : Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1983. – 208 с.

16. Комиссарова Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова. – М. : Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.

17. Мелехов Р. К. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання / Р. К. Мелехов, В. І. Похмурський. – Київ : Наукова думка, 2005. – 384 с.

18. Металлургия благородных металлов : учебник / И. Н. Масленицкий , Л. В. Чугаев, В. Ф. Борбат и др. ; под ред. Л. В. Чугаева. – М. : Металлургия, 1987. – 432 с.

19. Нашельский Я. А. Технология полупроводниковых материалов / Я. А. Нашельский. – М. : Металлургия, 1987. – 334 с.

20. Ниобий и тантал / А. Н. Зеликман, Б. Г. Кошунов, А. В. Елютин, А. М. Захаров. – М. : Металлургия, 1990. – 296 с.

21. Отто М. Современные методы аналитической химии : пер. с нем. / М. Отто. – М. : Техносфера, 2006. – 416 с.

22. Плющев В. Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия / В. Е. Плющев, Б. Д. Степин. – М. : Химия, 1970. – 407 с.

23. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология : учебник : у 3 книгах. / С. С. Коровин, В. И. Букин, П. И. Федоров. и др. – М. : МИСИС, 1996. – 2003.

24. Сахненко М. Д. Основи теорії корозії та захисту металів: навч. посібник / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок. – Харків : НТУ „ХПІ”, 2005. –240 с.

25. Свойства элементов : справочное изд. : под ред. М. Е. Дрица – М. : Металлургия, 1985. – 672 с.

26. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллураты, хроматы / Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий и др. – М. : Наука, 1986. – 366 с.

27. Справочник по редким металлам : пер. с англ. под ред. В. Е. Плющева. – М. : Мир, 1965. – 965 с.

28. Угай А. Я. Введение в химию полупроводников / А. Я. Угай. – М. : Высшая школа, 1975. – 302 с.

29. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов: пер. с англ. – М. : Металлургия, 1970. – 488 с.

30. Уткин Н. Н. Производство цветных металлов / Н. Н. Уткин. – М. : Интермет, 2000. – 462 с.

31. Химия и технология редких и рассеянных элементов : в 3-х частях : под ред. К. А. Большакова. – М. : Высшая школа, 1976.

32. Хухрянский В. Г. Химия биогенных элементов / В. Г. Хухрянский, А. Я. Цыганенко, Н. В. Павленко. – Київ : Вища школа, 1984. – 176 с.

33. Цианидное извлечение благородных металлов из промышленных отходов и рудных концентратов / А. А. Пивоваров, С. В. Сытник, Н. М. Пололий, А. И. Буря. – Днепропетровск : Наука и образование, 1999. – 156 с.

34. Ягодин Г. А. Технология редких металлов в атомной технике : учебное пособие / Г. А. Ягодин, О. А. Синегрибова, А. М. Чекмарев. – М. : Атомиздат, 1974. – 344 с.

Предметний покажчик

Адсорбція, 53
Актиній, 19, 403
Акумулятор,, 61
Амблігонит, 86
Аргіродит, 295
Аргон, 19, 373
Арсенопаладіт, 230
Ауросмірид, 253
Ауростибіт, 253

Бадделеіт, 130
Бастнезит, 353
Берил, 109
Берилій, 19, 109, 111, 124
Бертоліди, 201
Благородні гази, 373
Бреггит, 230

Ванадати, 180
Ванадиніт, 164
Ванадій, 19, 164, 168, 182, 184
Ванаділ, 171
Вихід за струмом, 70
Водневий показник середовища, 39
Вольфрам, 19, 190, 194, 210, 211
Вольфраміт, 190
Вольфрамові бронзи, 207

Гадоліній, 19, 351
Гадолініт, 353
Галенит, 270
Галій, 19, 270
Гальванічний елемент, 61
Гафній, 19, 127, 131, 135, 159, 162
Гексафторогерманат, 305
Гелій, 373
Гельвін, 109
Германій, 19, 295, 304, 314
Германіт, 295
Гетерополісполуки, 208
Гіацинт, 130
Гідраргілліт, 270
Гідроліз, 40
Гіпоренати, 221
Гольмій, 19, 351
Густина струму обміну, 75

Деполяризація, 66
Диванаділ, 171
Диспрозій, 19, 351
Діаграми Латимера, 390
Діаграми Пурбе, 77
Діаспор, 270
Добуток розчинності, 44

Евдіаліт, 131
Евксеніт, 353
Екстракція, 49
Електроди другого роду, 57
Електроди першого роду, 57
Електродна поляризація, 64
Електролізер, 62
Електролітична дисоціація, 36
Електрорушійна сила, 62
Ербій, 19, 351
Ешиніт, 353

Європій, 19, 351, 371

Закон розведення Оствальда, 38
Закони Фарадея, 69
Золото, 19, 254, 256

Ізополівольфрамати, 205
Ізополімолібдати, 203
Ільменіт, 128
Індій, 19, 272, 292
Іонна сила розчину, 39
Іонний добуток води, 39
Іонний обмін, 48
Іридій, 19, 237, 247, 251
Ітербій, 19, 351
Ітрій, 19, 351
Іттріаліт, 353

Калаверит, 253
Касситерит, 270
Клатрати, 376
Коефіцієнт активності, 38
Коефіцієнт переходу, 75
Колорадинит, 253
Колумбіт, 164
Комплексні сполуки, 45
Константа дисоціації, 37
Константа стійкості, 47
Криптон, 19, 373
Ксенон, 19, 373, 376
Ксенотим, 353
Куперит, 230

Лантан, 19, 351, 370
Лаурит, 230
Лепідоліт, 86
Лімітуюча стадія, 71
Літій, 19, 105, 142
Літіофілит, 86
Лопарит, 164, 353
Лютецій, 19, 351

Магнетит, 164
Майченерит, 230
Маркезіт, 270
Металокераміка, 208
Металотермія, 156
Метод Кроля, 157
Мікроліт, 165
Молібдати, 203
Молібден, 19, 192, 198, 209, 222
Молібденіт, 189
Монацит, 353

Нев'янскит, 230
Неодим, 19, 351, 371
Неон, 19, 373
Нефелін, 270
Нігрин, 128
Ніобати, 180
Ніобій, 19, 168, 183, 187
Ортит, 353
Осмій, 19, 232, 246

Паладій, 19, 229, 250, 251
Паризит, 353
Патроніт, 164
Перенапруга, 71
Перовскіт, 128
Перренати, 221
Пертехнати, 221
Петалит, 86
Пірит, 270
Пірохлор, 165
Платина, 19, 229, 247, 250
Платиніди, 233
Плутоній, 19, 391
Подвійний електричний шар, 54
Полуцит, 86
Поляризовність, 71
Порошкова металургія, 208
Празеодим, 19, 351, 370
Приорит, 353
Прометій, 19, 351

Радій, 19, 399, 400
Радіонукліди, 381
Радон, 19, 374
Ренати, 221
Реній, 19, 215, 225
Рівноважний електродний потенціал, 56
Рівняння Нернста, 56
Рівняння Тафеля, 76
Рідкісноземельні елементи, 351
Родій, 19, 234, 249, 251
Роскоеліт, 164
Рубідій, 19, 86, 105
Рутеній, 19, 229, 239, 248
Рутил, 128

Самарій, 19, 351, 371
Селен, 19, 317, 331
Селеніди, 323
Сильваніт, 253
Сисертскит, 230
Скандій, 19, 337, 345
Сперриліт, 230

Спосіб Байєра, 283
Стандартний електродний потенціал, 56
Станнин, 270
Стибіопаладінит, 230
Ступінь дисоціації, 384
Сфалерит, 253, 270
Сфен, 128

Талій, 19, 27, 272, 293
Тантал, 19, 165, 170, 187
Танталати, 180
Танталіт, 164
Телур, 19, 317, 332
Телуриди, 323
Тербій, 19, 351
Технецій, 217, 224
Титан, 19, 127, 135, 156, 157, 160
Торій, 406
Тулій, 19, 351

Уран, 19, 381, 406, 407

Фергюсоніт, 353
Фрудит, 230

Халькогеніди, 278
Халькопірит, 270
Хемометрія, 33
Хемосорбція, 53
Хімічні джерела струму, 61

Цезієвий берил, 86
Цезій, 19, 85, 105
Церій, 19, 351, 371
Цинвальдит, 86
Циркон, 130
Цирконій, 19, 127, 134, 158, 162

Шеєліт, 190

Ярозит, 270

ДОДАТКИ

Додаток А

Деякі головні фізичні сталі

Назва константи	Символ	Значення
Стала Фарадея	F	96500 Кл·моль$^{-1}$; 26,8 А·год·моль$^{-1}$
Стала Авогадро	N_A	$6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Елементарний заряд	e	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Універсальна газова стала	R	8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
Електрична стала	ε_0	$8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф·м$^{-1}$
Атомна одиниця маси	μ	$1{,}660 \cdot 10^{-27}$ кг
Молярний об'єм ідеального газу при $T_0 = 273{,}15$ К; $p_0 = 101325$ Па	V_m	$22{,}414 \cdot 10^{-3}$ м^3·моль$^{-1}$

Додаток Б

Головні одиниці вимірювання фізичних величин SI

Назва величини		Назва одиниці		Позначення одиниці	
Українська	Міжнародна	укр.	міжнар.	укр.	міжнар.
Довжина	Length	метр	meter	м	*m*
Маса	Mass	кілограм	kilogram	кг	*kg*
Час	Time	секунда	second	с	*s*
Сила струму	Electric current	ампер	ampere	А	*A*
Термодинамічна температура	Thermodynamic temperature	кельвін	kelvin	К	*K*
Кількість речовини	Amount of substance	моль	mole	моль	*mol*

Додаток В

Одиниці, які вживають нарівні з одиницями SI

Назва величини		Назва одиниці		Позначення одиниці		Співвідношення з головними одиницями
укр.	міжнар.	укр.	міжнар.	укр.	міжнар.	
Маса	Mass	тонна грам	metric ton gramme	т г	*t* *g*	10^3 *kg* 10^{-3} *kg*
Час	Time	хвилина година доба	minute hour day	хв год д	*min* *h* *d*	60·*s* 3600·*s* 24 *h* = 86400 *s*
Об’єм	Volume	літр	litre	л	*L*	10^{-3} m^3

Додаток Г

Стандартні окисно-відновні потенціали E°

Електродна реакція	$E°$, В	Електродна реакція	$E°$, В
$[Ag(CN)_2]^- + e = Ag^+ + 2CN^-$	–0,29	$BiO^+ + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O$	0,32
$[Ag(NH_3)_2]^+ + e = Ag + 2NH_3$	0,37	$NaBiO_3 + 4H^+ + 2e = BiO^+ + Na^+ + H_2O$	1,8
$Ag^+ + e = Ag$	0,80	$BiO_3^- + 3H_2O + 2e = Bi(OH)_3 + 3OH^-$	0,52
$Al^{3+} + 3e = Al$	–1,66	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,07
$[AlF_6]^{3-} + 3e = Al + 6F^-$	–2,07	$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	0,76
$AlO_2^- + 2H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	–2,35	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1,44
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	–0,71	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	1,52
$AsO_4^{3-} + 4H_2O + 5e = As + 8OH^-$	0,65	$BrO_4^- + 2H^+ + 2e = BrO_3^- + H_2O$	1,88
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0,56	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	–2,87
$[Au(CN)_2]^- + e = Au + 2CN^-$	0,61	$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2e = Cd + 4CN^-$	–1,09
$Au^+ + e = Au$	1,69	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e = Cd + 4NH_3$	–0,61
$Au^{3+} + 2e = Au^+$	1,40	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	–0,40
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,50	$Ce^{3+} + 3e = Ce$	–2,48
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	–2,91	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,61
$Be^{2+} + 2e = Be$	–1,85	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,36
$[BF_4]^- + 3e = B + 4F^-$	–1,04	$2ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl_2 + 4OH^-$	0,40
$BO_3^{3-} + 6H^+ + 3e = B + 3H_2O$	–0,17	$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0,88
$Bi(OH)_3 + 3e = Bi + 3OH^-$	–0,46	$ClO_2 + e = ClO_2^-$	0,95

Продовження додатку Г.

Електродна реакція	$E°$, В	Електродна реакція	$E°$, В
$ClO_3^- + 2H^+ + e = ClO_2 + H_2O$	1,15	$CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3e = CrO_2^- + 2H_2O$	0,95
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e = Cl^- + 6OH^-$	0,63	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	0,13
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	1,45	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$	1,48
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	1,19	$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e = CrO_2^- + 4OH^-$	0,12
$ClO_4^- + 4H_2O + 8e = Cl^- + 8OH^-$	0,56	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr^{3+} + 8OH^-$	0,20
$ClO_4^- + 8H^+ + 8e = Cl^- + 4H_2O$	1,38	$2CrO_4^{2-} + 5H_2O + 6e = Cr_2O_3 + 10OH^-$	0,40
$[Co(CN)_6]^{3-} + e = [Co(CN)_6]^{4-}$	–0,83	$Cs^+ + e = Cs$	–2,92
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e = [Co(NH_3)_6]^{2+}$	0,1	$[Cu(CN)_2]^- + e = Cu + 2CN^-$	–0,43
$Co(OH)_3 + e = Co(OH)_2 + OH^-$	0,17	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e = Cu + 4NH_3$	–0,07
$Co^{2+} + 2e = Co$	–0,28	$Cu^+ + e = Cu$	0,52
$CO_2 + 2H^+ + 2e = CO + H_2O$	–0,12	$Cu^{2+} + 2CN^- + e = [Cu(CN)_2]^-$	1,12
$Co^{3+} + 3e = Co$	0,33	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1,81	$Cu^{2+} + Br^- + e = CuBr$	0,64
$CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e = C + 3H_2O$	0,48	$Cu^{2+} + Cl^- + e = CuCl$	0,53
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	–0,91	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,15
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	$Cu^{2+} + I^- + e = CuI$	0,84
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	–0,74	$CuI + e = Cu + I^-$	0,19
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	0,41	$Eu^{2+} + 2e = Eu$	–3,40
$CrO_2^- + 4H^+ + e = Cr^{2+} + 2H_2O$	1,19	$F_2 + 2e = 2F^-$	2,87

Продовження додатку Г.

Електродна реакція	$E°$, В	Електродна реакція	$E°$, В
$Ga^{3+} + 3e = Ga$	–0,53	$H_5IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	1,6
$Ge^{2+} + 2e = Ge$	0,00	$IO_4^- + H^+ + 2e = IO_3^- + H_2O$	1,64
$2H^+ + 2e = H_2$	0,00	$Ir^{3+} + 3e = Ir$	1,15
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	–0,83	$IrO_2 + 4H^+ + 4e = Ir + 2H_2O$	0,93
$H_2 + 2e = 2H^-$	–2,25	$K^+ + e = K$	–2,92
$H_2GeO_3 + 4H^+ + 2e = Ge^{2+} + 3H_2O$	–0,36	$La^{3+} + 3e = La$	–2,52
$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e = Ge + 3H_2O$	–0,13	$Li^+ + e = Li$	–3,05
$Hf^{4+} + 4e = Hf$	–1,70	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	–2,36
$[Hg(CN)_4]^{2-} + 2e = Hg + 4CN^-$	–0,37	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	1,18
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0,85	$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	1,51
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0,79	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0,92	$2MnO_2 + H_2O + 2e = Mn_2O_3 + 2OH^-$	–0,50
$I_2 + 2e = 2I^-$	0,54	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$2HIO + 2H^+ + 2e = I_2 + 2H_2O$	1,45	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$IO^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0,49	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$2IO^- + 2H_2O + 2e = I_2 + 4OH^-$	0,45	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,56
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O$	1,19	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	2,26
$2IO_3^- + 6H_2O + 10e = I_2 + 12OH^-$	0,21	$MoO^{2+} + 4e = Mo$	–0,20
$IO_3^- + 3H_2O + 6e = I^- + 6OH^-$	0,25	$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = Mo + 8OH^-$	–1,05

Продовження додатку Г.

Електродна реакція	$E°$, В	Електродна реакція	$E°$, В
$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = Mo + 4H_2O$	0,15	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,68
$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 4e = Mo^{2+} + 4H_2O$	0,39	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
$N_2 + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH + 2OH^-$	–3,04	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	–1,15	$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
$N_2 + 6H^+ + 6e = 2NH_3$	0,05	$OF_2 + 2H^+ + 4e = 2F^- + H_2O$	2,1
$3N_2 + 2e = 2N_3^-$	–3,4	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2OH^-$	1,78
$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	0,99	$Os^{2+} + 2e = Os$	0,85
$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2OH^-$	–0,46	$OsO_4 + 8H^+ + 8e = Os + 4H_2O$	0,85
$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	0,87	$P + 3H_2O + 3e = PH_3 + 3OH^-$	–0,89
$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	0,78	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	–1,12
$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^-$	0,14	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	–0,28
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0,94	$H_3PO_4 + 4H^+ + 4e = H_3PO_2 + 2H_2O$	0,39
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,96	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e = P + 4H_2O$	–0,38
$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	–0,01	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	–0,13
$Na^+ + e = Na$	–2,71	$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$	1,69
$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e = 2Nb + 5H_2O$	–0,65	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,45
$Nb^{3+} + 3e = Nb$	–1,1	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	0,99
$Ni(OH)_3 + e = Ni(OH)_2 + OH^-$	0,49	$[PdI_6]^{2-} + 2e = [PdI_4]^{2-} + 2I^-$	0,62
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	–0,25	$[PdCl_6]^{2-} + 2e = [PdCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	1,29

Продовження додатку Г.

Електродна реакція	$E°$, В	Електродна реакція	$E°$, В
$Re^{3+} + 3e = Re$	0,3	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e = Sb + 4OH^-$	0,68
$ReO_4^- + 2H_2O + 3e = ReO_2 + 4OH^-$	–0,56	$SbO_2^- + 4H^+ + 3e = Sb + 2H_2O$	0,45
$ReO_4^- + 4H_2O + 7e = Re + 8OH^-$	–0,58	$SbO_3^- + 3H_2O + 4e = Sb_2O_3 + 6OH^-$	0,09
$ReO_4^- + 8H^+ + 7e = Re + 4H_2O$	0,37	$Se + 2e = Se^{2-}$	–0,92
$Rh^{3+} + 3e = Rh$	0,8	$Se + 2H^+ + 2e = H_2Se$	–0,40
$Ru^{2+} + 2e = Ru$	0,45	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Se + 6OH^-$	0,37
$RuO_2 + 4H^+ + 4e = Ru + 2H_2O$	0,79	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O$	–0,74
$S + 2e = S^{2-}$	–0,48	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SeO_3 + H_2O$	1,15
$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	0,17	$[SiF_6]^{2-} + 4e = Si + 6F^-$	–1,2
$SO_2 + 4H^+ + 6e = S^{2-} + 2H_2O$	0,31	$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Si + 6OH^-$	–1,7
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e = SO_3^{2-} + H_2O$	0,22	$SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4e = Si + 3H_2O$	–0,46
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93	$Sm^{2+} + 2e = Sm$	–3,12
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = S + 8OH^-$	–0,75	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	–0,14
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	0,36	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0,15
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e = S^{2-} + 4H_2O$	0,15	$Sn^{4+} + 4e = Sn$	0,01
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,01	$[SnF_6]^{2-} + 4e = Sn + 6F^-$	0,25
$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e = SbO^+ + 3H_2O$	0,58	$SnO_2 + 4H^+ + 4e = Sn + 2H_2O$	–0,11
$SbO^+ + 2H^+ + 3e = Sb + H_2O$	0,21	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	–2,89

Закінчення додатку Г.

Електродна реакція	$E°$, В	Електродна реакція	$E°$, В
$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e = 2Ta + 5H_2O$	–0,75	$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = W + 4H_2O$	0,05
$Tc^{2+} + 2e = Tc$	0,4	$WO_3 + 2H^+ + 2e = WO_2 + H_2O$	0,04
$TcO_4^- + 8H^+ + 5e = Tc^{2+} + 4H_2O$	0,5	$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e = XeO_3 + 3H_2O$	2,42
$TcO_4^- + 8H^+ + 7e = Tc + 4H_2O$	0,47	$XeO_3 + 6H^+ + 6e = Xe + 3H_2O$	2,10
$Te + 2e = Te^{2-}$	–1,14	$XeF + e = Xe + F^-$	3,40
$Te + 2H^+ + 2e = H_2Te$	–0,72	$Y^{3+} + 3e = Y$	–2,37
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Te + 6OH^-$	0,57	$Yb^{3+} + e = Yb^{2+}$	–1,05
$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e = TeO_3^{2-} + H_2O$	0,89	$Yb^{3+} + 3e = Yb$	–2,19
$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e = TeO_2 + 4H_2O$	1,02	$Yb^{2+} + 2e = Yb$	–2,76
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	–1,63	$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e = Zn + 4CN^-$	–1,26
$Ti^{3+} + 3e = Ti$	–1,23	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	–0,76
$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	–0,37	$[ZnO_2]^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	–1,23
$[TiF_6]^{2-} + 4e = Ti + 6F^-$	1,19	$Zr^{4+} + 4e = Zr$	–1,54
$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e = Ti + H_2O$	–0,88	$ZrO^{2+} + 2H^+ + 4e = Zr + H_2O$	–1,57
$TiO^{2+} + 2H^+ + 5H_2O + e = [Ti(OH_2)_6]^{3+}$	0,1	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e = Zr + 2H_2O$	1,43
$Tl^+ + e = Tl$	0,34		
$V^{2+} + 2e = V$	1,18		
$V^{3+} + 3e = V$	–0,26		
$[VO_2]^+ + 4H^+ + 5e = V + 2H_2O$	–0,25		
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = W + 6OH^-$	–1,05		

Навчальне видання

САХНЕНКО Микола Дмитрович
ВЕДЬ Марина Віталіївна
ШТЕФАН Вікторія Володимирівна
ВОЛОБУЄВ Максим Миколайович

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЇ РІДКІСНИХ І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Роботу до друку рекомендував Я.М. Пітак

Редактори О. С. Самініна
Л. А. Пустовойтова

План 2008 р., поз. 28/118-10
Підп. до друку 15.07.2010 р. Формат 60 х 84 1/16. Папір офсетн.
Друк офсетний. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 16,0.
Обл.-вид. арк. 19,0. Наклад 300 прим. Зам.№ . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ „ХПІ”. Свідоцтво ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул.Фрунзе, 21

Друкарня НТУ „ХПІ”. 61002, Харків, вул.Фрунзе, 21