

ЗМІСТ

	С.
I. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛІВ	4
I.1 Класифікація металів	5
I.2 Хімічна будова металів	8
II. МЕТАЛИ IIIА-ПІДГРУПИ	11
III. ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПОЛУК	14
III.1 Знаходження в природі	15
III.2 Добування алюмінію	17
III.3 Фізичні властивості	20
III.4 Хімічні властивості алюмінію	20
III.5 Сполуки Алюмінію	25
III.6 Застосування Алюмінію та його сполук	29
IV. ПІДГРУПА ГАЛІЮ	32
IV.1 Методи одержання	33
IV.2 Фізичні властивості	34
IV.3 Хімічні властивості металів підгрупи Галію та їх сполук	34
IV.4 Застосування	38
IV.5 Біологічна роль, токсичність	39
V. МЕТАЛИ IVA-ПІДГРУПИ	40
V.1 Методи одержання	43
V.2. Фізичні властивості	45
V.3. Хімічні властивості	46
V.4 Сполуки металів IV-підгрупи	53
V.5 Застосування	59
V.6 Біологічна роль, токсичність	61
VI. МЕТАЛИ VA-ПІДГРУПИ. СУРМА І БІСМУТ.....	62
VI.1 Методи одержання	65
VI.2 Фізичні властивості	66
VI.3 Хімічні властивості металів сурми та вісмуту	67
VI.4 Сполуки Стибію та Бісмуту	69
VI.5 Застосування	76
VI.6 Біологічна роль, токсичність	77

I. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛІВ

Слово «метали» походить від грецького *metallon* – шахта, копалина. Однак із часом наповнення терміна змінилося і тепер у нього вкладають інший зміст.

Металами називаються речовини, які мають певні особливості у будові атомів і кристалів та за звичайних умов виявляють специфічні характерні властивості: високу електропровідність, теплопровідність, від'ємний температурний коефіцієнт електричної провідності, здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск), пластичність.

З хімічної точки зору металами називаються прості речовини, атоми яких на зовнішній оболонці містять невелику кількість електронів (1–3), мають великі ефективні радіуси, низькі значення потенціалів йонізації та високі відновлювальні властивості.

До класу металів належать як власне метали (прості речовини), так і їх сплави. Іноді металами називаються всі речовини, яким притаманні ті чи інші металічні властивості, наприклад, так звані «синтетичні» метали – інтеркалати, органічні метали. Серед 118 вивчених елементів 95 вважаються металами, хоча межа між металами і неметалами в періодичній системі проводиться досить умовно – від В до At (рис.1).

Однак слід зауважати, що існує група елементів, що виявляють проміжні властивості, – *напівметали*, які займають проміжну позицію між власне металами й напівпровідниками. До них відносять Sb, Bi, Po, інколи – At і Te, незважаючи на те, що за хімічними властивостями вони більше походять на неметали, але за типом електричної провідності – на провідники. Важливою ознакою напівметалів є досить висока електропровідність при абсолютному нулі, яка на відміну від звичайних металів зростає з підвищенням температури. Крім металів, напівметалів і неметалів, є ще одна група елементів –

напівпровідники, що відрізняються особливим типом електричної провідності. Це Si, Ge, As, а також алотропні модифікації С (графіт) і Sn.

При віднесенні елемента до якоїсь групи необхідно брати до уваги явище поліморфізму.

Поліморфізмом називається здатність однієї речовини у твердому стані утворювати різні кристалічні структури, що відрізняються одна від одної не тільки будовою кристалічних решіток, а й властивостями.

Наприклад, олово може існувати як у металічній (β -Sn), так і в напівпровідниковій модифікаціях (α -Sn), для однієї поліморфної модифікації As – сірого арсену – характерні електропровідність і металевий блиск, у той час як інша поліморфна модифікація – жовтий арсен – є типовим неметалом. З іншого боку, у Ge, Si і навіть P за умов високого тиску знайдені модифікації з металічною електро- і теплопровідністю.

Поліморфні модифікації металів у міру зростання їх температур плавлення позначають буквами грецького алфавіту: найбільш низькотемпературній модифікації присвоюють символ α , потім β і т.д.

1.1 КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

Існує багато класифікацій металів залежно від характерної ознаки, яка розглядається. При цьому один і той самий метал може одночасно належати до різних класифікаційних груп. З точки зору хімії найважливішою є класифікація на підставі електронної будови атомів. Однак для інженера-фахівця корисно мати уяву і про інші класифікації металів: за поширенням у природі, за фізичними властивостями тощо.

1. **Геохімічний** поділ металів, який склався історично:

- *чорні*, серед яких найтипівішими є залізо Fe, марганець Mn, хром Cr. Ці метали звичайно мають темно-сіре забарвлення, високу температуру плавлення, велику твердість. Для деяких із них характерне явище поліморфізму (Fe, Co, Mn, Ti, Zr, U);
- *кольорові* – метали, що мають біле, жовте чи червоне забарвлення, низьку температуру плавлення, невелику твердість. Найтипівіший представник – мідь.

2. **За електронною конфігурацією** валентних орбіталей метали поділяються на електронні родини:

- *s-метали* – лужні та лужноземельні метали, а також магній Mg і берилій Be;
- *p-метали* – алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl (головна підгрупа III групи), германій Ge, олово Sn, свинець Pb (головна підгрупа IV групи), бісмут Bi (головна підгрупа V групи), полоній Po (головна підгрупа VI групи);
- *d-метали* – елементи I-VIIIВ-підгруп періодичної системи;
- *f-метали* – лантаноїди і актиноїди.

Перші дві групи (*s*- і *p*-метали) іноді називають *простими* металами, а дві останні (*d*- і *f*-метали) – *перехідними*, оскільки вони виконують функцію неначе сполучної ланки між *s*- і *p*-металами і виявляють вторинну періодичність у змінюванні потенціалів йонізації, атомних радіусів, фізичних і хімічних властивостей.

3. **За природним походженням** (тобто за сумісним знаходженням в одних і тих мінералах, горних породах чи рудних копалинах) метали поділяють на такі групи:

- *лужні* (літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs, францій Fr);
- *лужноземельні* (кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba, радій Ra);
- *родина заліза* – залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni;
- *платинові* – рутеній Ru, осмій Os, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, платина Pt;
- *лантаноїди* – 14 металів, що стоять у періодичній системі елементів після лантану $_{57}\text{La}$ – від церію $_{58}\text{Ce}$ до лютецію $_{71}\text{Lu}$; інколи до цієї групи відносять і сам лантан; серед лантаноїдів є один радіоактивний метал – прометій $_{61}\text{Pm}$;
- *актиноїди* – 14 металів після актинію $_{89}\text{Ac}$, починаючи від торію $_{90}\text{Th}$ і закінчуючи лоуренсієм $_{103}\text{Lr}$; як і у випадку лантаноїдів, до родини актиноїдів часто приєднують і актиній; актиній і всі актиноїди належать до радіоактивних елементів, причому у природі знайдені тільки Th, Pa, U, Np, Pu і Ac, а решта, від америцію $_{95}\text{Am}$ до лоуренсію $_{103}\text{Lr}$, одержані штучно;
- *рідкоземельні* – скандій Sc, ітрій Y, лантан La і лантаноїди.

4. **За конструкційними властивостями** з урахуванням механічних, фізичних, хімічних та інших особливостей метали поділяються на численні групи, наприклад:

- *важкі*, густина яких перевищує 5г/см^3 , наприклад: мідь Cu, цинк Zn, свинець Pb, ртуть Hg, найважчим металом є осмій ($22,6\text{г/см}^3$);
- *легкі*, що мають густину менше 5г/см^3 , наприклад: калій K, натрій Na, магній Mg, алюміній Al, найлегший метал – літій ($0,53\text{г/см}^3$);

- *легкоплавкі*, температури плавлення яких не перевищують 1500°C; до них належать францій Fr ($T_{\text{пл}}=18-21^{\circ}\text{C}$), цезій Cs ($T_{\text{пл}}=28,5^{\circ}\text{C}$), галій Ga ($T_{\text{пл}}=29,1^{\circ}\text{C}$), калій K ($T_{\text{пл}}=62,3^{\circ}\text{C}$), натрій Na ($T_{\text{пл}}=97,8^{\circ}\text{C}$), олово Sn ($T_{\text{пл}}=231,85^{\circ}\text{C}$), свинець Pb ($T_{\text{пл}}=327,4^{\circ}\text{C}$), а найлегкоплавкішою є ртуть Hg ($T_{\text{пл}}=-38,9^{\circ}\text{C}$);
 - *тугоплавкі*, температури плавлення яких вище 1500°C: залізо Fe ($T_{\text{пл}}=1539^{\circ}\text{C}$), молібден Mo ($T_{\text{пл}}=2620^{\circ}\text{C}$), осмій Os ($T_{\text{пл}}=3030^{\circ}\text{C}$); найтугоплавкіший метал – вольфрам W ($T_{\text{пл}}=3420^{\circ}\text{C}$).
 - *благородні*, які виявляють підвищену хімічну стійкість відносно окиснювальних і агресивних реагентів; благородними металами є золото Au, срібло Ag, платина Pt, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, рутеній Ru, осмій Os;
 - *радіоактивні* – це метали, усі ізотопи яких мають радіоактивні властивості: технецій $_{43}\text{Tc}$, прометій $_{61}\text{Pm}$, полоній $_{84}\text{Po}$ і всі метали з більшими, ніж у полонію, атомними номерами.
- 5. За походженням** виділяють такі групи елементів:
- *природні*, які входять до складу природних сполук. Це елементи від Гідрогену ($_{1}\text{H}$) до Плутонію ($_{94}\text{Pu}$);
 - *штучні*, що утворюються внаслідок ядерних реакцій. Окрему групу складають *радіоактивні елементи*, яких відомо 27, – це Технецій $_{43}\text{Tc}$, Прометій $_{61}\text{Pm}$, Полоній $_{84}\text{Po}$ та всі елементи, що розміщуються в періодичній системі за Полонієм.
- 6. За поширенням у природі** всі хімічні елементи можна поділити на три умовні групи:
- *поширені* – це, по-перше, вісім елементів (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg), що становлять 98,53% земної кори, а також H, C, Zn, Cu, Mn, Cl, N, P, S, Ba, Sr та Cr. На всі інші елементи припадає лише 0,85 % (рис. 1.6);
 - *рідкі* – це малопоширені у природі або маловивчені метали, вміст яких у земній корі надто низький, наприклад: літій Li, рубідій Rb, цезій Cs, молібден Mo, вольфрам W, берилій Be, цирконій Zr, гафній Hf, ванадій V, ніобій Nb, тантал Ta;
 - *розсіяні* – це метали, що не утворюють власних родовищ і самостійних мінералів, а знаходяться з іншими металами як домішки, до них належать галій Ga, талій Tl, рубідій Rb, індій In, гафній Gf, телур Te, талій Tl, германій Ga, цезій Cs.

1.2 ХІМІЧНА БУДОВА МЕТАЛІВ

У атомів металів на зовнішньому енергетичному рівні міститься невелика кількість валентних електронів (1,2 чи – дуже рідко – 3), слабко сполучених із ядром завдяки великим атомним радіусам і екранувальній дії внутрішніх електронних шарів. Це зумовлює особливості хімічного зв'язку,

який називається *металічним*. Атоми, що знаходяться у вузлах металічної кристалічної решітки, неспроможні утримати свої зовнішні електрони, тому перетворюються у позитивно заряджені йони. У свою чергу, валентні електрони, відриваючись від атомів, достатньо вільно переміщуються по всьому кристалу і утворюють *електронний газ*. Загальна сума зарядів електронів відповідає загальній сумі позитивних зарядів вузлових частинок.

Отже, електронна конфігурація атомів металів є причиною таких найважливіших *властивостей металічного зв'язку*:

- *багатоцентровість* (одночасне виникнення зв'язку між величезною кількістю вузлових частинок у кристалі; саме багатоцентровість забезпечує високу теплопровідність металів);
- *багатоелектронність* (здійснення зв'язку за рахунок узагальнювання всіх валентних електронів, що знаходяться у кристалі металу; багатоелектронність зумовлює електропровідність металів);
- *ненапрявленість, або делокалізованість* (рівномірний розподіл електронної густини за всіма напрямками; при цьому валентні електрони жорстко не закріплюються між двома атомами, як при ковалентному зв'язку, а переходять у стан провідності, внаслідок чого повністю делокалізуються і належать не одному конкретному атому, а однаковою мірою всім атомам у вузлах кристалічної решітки);
- *ненасиченість* (можливість утворення хімічних зв'язків між невизначеною кількістю атомів, яка обмежується лише геометричними параметрами (розмірами атомів) і взаємним відштовхуванням однойменно заряджених вузлових частинок); ненасиченістю пояснюються великі координаційні числа (як правило, 8 чи 12), які показують кількість найближчих вузлів кристалічної решітки, що оточують даний вузол.

Металічний зв'язок у чистому вигляді реалізується тільки у лужних і лужноземельних металів, а в решті металів поряд із металічним здійснюється і ковалентний зв'язок. У р-металах і особливо у перехідних d-металах тільки невелика частина електронів перебуває у стані узагальнення. Наприклад, у типовому перехідному металі ніобії Nb на один атом припадає всього 1,2 узагальнених делокалізованих електронів. Інші валентні електрони утворюють напрямлений ковалентний зв'язок між сусідніми атомами. Саме цим пояснюються високі температури плавлення та велика механічна міцність d-металів.

Великі координаційні числа металів зумовлюють значну *щільність пакування* – частку об'єму елементарної кристалічної комірки, безпосередньо зайнятої йонами металу, при якій йони укладаються у просторі як кульки однакового розміру. Структура металічних кристалів визначається у першу

чергу просторово-геометричними чинниками – намаганням атомів скоординуватися якомога щільніше.

Для металів найбільш характерними є три типи кристалічної решітки:

- *кубічна об'ємноцентрована* з координаційним числом 8 і щільністю пакування 68% (рис. 2а); таку решітку мають метали Li, Na, K, V, W, Cr, Pb, а також Fe до температури 911°C та від 1392°C до точки плавлення;
- *кубічна гранецентрована* з координаційним числом 12 і щільністю пакування 74% (рис. 2б), така решітка утворюється при кристалізації металів: Al, Ca, Мі, Cu, Ag, Au, а також Fe в інтервалі температур 911-1392°C;
- *гексагональна* з координаційним числом 12 і щільністю пакування 74% (рис. 2в), в якій кристалізуються метали Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn.

Тільки незначна кількість металів має кристалічні структури, відмінні від розглянутих простіших типів, наприклад: Hg, In, окремі поліморфні модифікації U, Mn, Np.

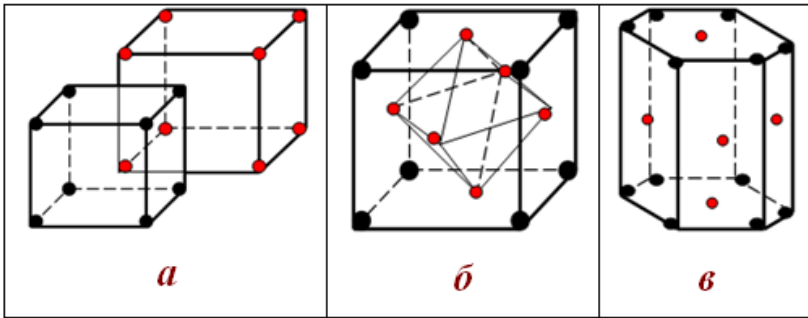


Рисунок 2 – Кристалічні решітки металів:

а) кубічна об'ємноцентрована (Li, Na, Ba, Mo, W, V);

б) кубічна гранецентрована (Cu, Au, Ag, Al);

в) гексагональна (Mg, Zn, Ti, Cd, Cr)

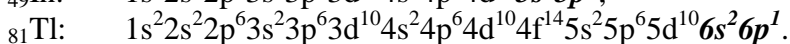
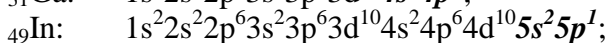
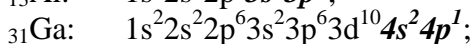
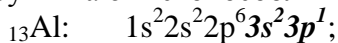
Під час кристалізації металів (наприклад, у процесі охолодження розплавів) одночасно утворюється величезна кількість дрібних кристаликів, які заважають один одному вирости і набути правильної форми. Тому будь-який металевий виріб має полікристалічну структуру, що складається із великої кількості дрібних кристаликів – так званих *кристалітів*, або *зерен*, які на відміну від чітко огранених монокристалів інших неорганічних речовин мають неправильну форму і різну просторову орієнтацію. З цієї причини у кристалічній структурі металів виникають дефекти, які суттєво впливають на фізичні властивості металів.

II. МЕТАЛИ IIIА-ПІДГРУПИ

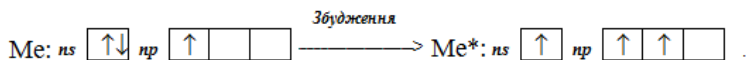
Елементи, що розташовані в головних підгрупах III-VIII груп періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва, належать до р-електронної родини. Серед них металами вважаються алюміній, галій, індій, талій, олово, свинець, сурма і бісмут. Однак на відміну від s-металів тих самих періодів атоми р-металів містять більшу кількість валентних електронів, що спричиняє зменшення атомного радіуса і послаблення металічних властивостей. Для багатьох із них притаманна амфотерність, тобто наявність поряд із типово металічними властивостями і неметалічних.

До складу головної підгрупи III групи періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва входять метали Алюміній Al, Галій Ga, Індій In і Талій Tl, які часто об'єднують однією спільною назвою – метали підгрупи Алюмінію.

Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня металів IIIА-підгрупи описується загальною електронною формулою ns^2np^1 (де n – номер періоду, в якому розміщується елемент). Однак індивідуальні електронні формули металів IIIА-підгрупи мають свої особливості:



В основному стані атоми металів підгрупи Алюмінію містять на зовнішньому електронному шарі три електрони, з яких тільки один неспарений (np^1), тому можна б було очікувати, що вони виявлятимуть спінвалентність I. Однак характерною для них є валентність III, що пояснюється легкістю переходу атомів у збуджений стан ($ns^1 np^2$) при незначній витраті енергії, яка повністю компенсується завдяки утворенню міцних хімічних зв'язків. Внаслідок збудження відбувається розпаровування двох електронів ns-підрівня і виникнення трьох неспарених електронів, які визначають валентність III:



Аналіз електронних конфігурацій доводить, що однакова структура останнього енергетичного рівня повинна забезпечити велику подібність властивостей металів IIIA-підгрупи. Але насправді повними елементами-аналогами можна вважати лише Ga і In. На відміну від них атом Al на передзовнішньому (другому іззовні) електронному шарі має тільки вісім електронів, а в атомі Tl міститься чотирнадцять додаткових 4f-електронів на третьому іззовні шарі. Заповненість електронами 4f-підрівня спричиняє лантаноїдне стиснення, тому атомний радіус при переході від In до Tl майже не збільшується (табл. 1), а це впливає на енергію зовнішніх 6s-електронів і, як наслідок, на здатність Галію виявляти спінвалентність I. До речі, подібну залежність можна помітити і у величині характерного ступеня окиснення: для всіх металів IIIA-підгрупи він дорівнює +3, а для Галію найбільш стійкими є сполуки, в яких ступінь окиснення Tl +1.

У ряді металів ${}_{13}\text{Al}$ – ${}_{31}\text{Ga}$ – ${}_{49}\text{In}$ – ${}_{81}\text{Tl}$ радіус атомів у цілому збільшується і, як наслідок, металічні властивості посилюються зі збільшенням порядкового номера (табл. 1). Потенціали іонізації та електронегативність змінюються у елементів III-A групи немонотонно. Це пояснюється будовою електронних оболонок атомів. При переході від Al до Ga радіус дещо зменшується за рахунок d-стиснення (в атомі Галію є додаткових десять електронів на 3d-підрівні), і тому металічні властивості Ga дещо послаблюються порівняно з Al, хоч загалом при збільшенні порядкового номера елемента у підгрупі спостерігається закономірне посилення металічних властивостей. Так, оксиди Алюмінію, Галію та Індію амфотерні, а оксид Галію (III) виявляє основні властивості. Наявність вільних d-орбіталей на зовнішньому енергетичному рівні у атомів металів IIIA-підгрупи зумовлює здатність їх до комплексоутворення.

Таблиця 1 – Характеристика властивостей металів підгрупи Алюмінію

Властивість	Елемент			
	Al	Ga	In	Tl
Конфігурація валентних підрівнів	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Потенціали іонізації, кДж/моль				
I_1	577,6	578,8	558,3	589,2
I_2	1816,7	1979,0	1820,6	1971,0
I_3	2744,8	2963,0	2705,0	2878,0
Електронегативність	1,5	1,6	1,7	1,8
Радіус атома, пм	143	139	166	171
Радіус йона Me^{3+} , пм	57	62	92	105
Ступені окиснення	+3	+3	+3	+1, +3
Тип кристалічної ґратки	Кубічна гранецентрована	Ромбічна	Тетрагональна гранецентро- вана	Гексагональна щільно упакована
Густина, г/см ³	2,70	5,90	7,31	11,85
Температура плавлення, °C	660,4	29,8	156,8	303,6
Температура кипіння, °C	2500	2205	2024	1457
Стандартний електродний потенціал Me^{3+}/Me , В	-1,66	-0,52	-0,34	-0,335 (Me^+/Me) +0,71 (Me^{3+}/Me)

III. ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПОЛУК

Al	13
Алюміній	
26,981	
3s ² 3p ¹	3 8 2

Алюміній – найпоширеніший на Землі метал. Його назва походить від лат. *alumen* – галуни, які мають склад $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (раніше вони застосовувалися як протрава при фарбуванні тканин). Природний Алюміній має тільки один ізотоп ^{27}Al . Зовнішній електронний шар має конфігурацію $3s^2p^1$, тому в своїх сполуках Алюміній виявляє ступінь окиснення +3 і валентність III.

Історична довідка. Незважаючи на велику поширеність у природі, Al зустрічається виключно у зв'язаному вигляді (тобто входить до складу численних сполук), що пояснюється великою відновлювальною здатністю і реакційною активністю алюмінію. Тому цей метал довго не вдавалося виділити у вільному стані. Вперше успіху добився Ерстед (1825р.) при термічному відновленні зневодненого $AlCl_3$ амальгамою калію (сплав K і Hg), а пізніше Бекетов (1865р.) практично повторив подібний дослід, але як відновник застосував Mg, діючи ним на розплавлений кріоліт ($AlF_3 \cdot 3NaF$).

Промисловий спосіб добування алюмінію при електролізі складних сполук розробили Еру (Франція) і Холл (США) незалежно один від одного і майже одночасно (1886р.). Однак багатотоннажне виробництво за методом Еру-Холла потребує великої витрати електроенергії, тому вартість отриманого Al була настільки великою, що його використовували як дорогоцінний метал при виготовленні ювелірних прикрас. І тільки у 20-му ст., з розвитком мережи електростанцій, одержання вільного алюмінію набуло промислових масштабів.

Проте історики запевняють, що існують відомості про спроби добування алюмінію ще в IIIст. шляхом сумісного прожарювання легкодоступних інгредієнтів: глина (природна

суміш змінного складу, що містить у різному стехіометричному співвідношенні оксиди Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , CO_2 і H_2O), сіль NaCl , випарена з морської води, і поташ K_2CO_3 , отриманий з рослинної золи. Сучасні німецькі хіміки підтвердили цю гіпотезу істориків, відтворивши експеримент з використанням перелічених речовин, і одержали (хоч і з дуже малим виходом) крихітні алюмінієві кульки.

III.1 ЗНАХОДЖЕННЯ У ПРИРОДІ

За поширеністю у природі алюміній посідає перше місце серед металів і третє – серед всіх елементів (після O і Si), причому на його частку припадає 5-8% від загального числа атомів земної кори. У своїй геохімічній історії алюміній тісно пов'язаний з киснем і кремнієм: він входить до величезної кількості мінералів (головним чином алюмосилікатів) і гірських порід (боксити, граніти, базальти).

Алюмосилікати – група природних сполук, що містять комплексні аніони Алюмінію та Силіцію ($[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$), сполучені з катіонами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} чи Ca^{2+} . До алюмосилікатів належать:

- *польові шпати*, наприклад, ортоклаз ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, або в оксидній формі $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) – мінерал білого, рожевого або жовтого кольору з матовим скляним блиском. Використовується у склоробній та керамічній промисловості;
- *альбіт*, склад якого відповідає загальній формулі $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, – породотвірний мінерал вивержених гірських порід. Використовують у керамічному виробництві;
- *анортит* складу $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ – безбарвний чи забарвлений (білий, сірий, іноді жовтуватий, навіть червонуватий), прозорий або напівпрозорий мінерал. Використовується в керамічній промисловості;
- *глини* – тонкодисперсні осадові породи, що у довільному співвідношенні можуть містити різні мінерали: *каолінит* $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ і *гідроксослюди* (серед яких найпоширенішими є *галуазит* $(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, *мусковит* $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ тощо). Усі мінерали глини характеризуються шаруватою структурою, пластичністю, поруватістю, гігроскопічністю, вогнестійкістю (вище 1700°C), яка зростає зі збільшенням вмісту Al_2O_3 ;

- *слюди*, наприклад, *нефелін* ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$, інколи $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$) – породоутворювальний безбарвний або сірий з відтінками мінерал. Використовується у хімічній промисловості як алюмінієва руда.

Боксити – гірська порода, з якої добувають алюміній. Склад бокситів сильно змінюється залежно від родовища, тому розрізняють такі його групи:

- *глиноземна*; основним хімічним компонентом такого бокситу є глинозем Al_2O_3 (28-80%) з постійними домішками оксидів Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , MnO , P_2O_5 і найбільш шкідливою при виговленні алюмінію складовою частиною – кремнеземом SiO_2 ;
- *нефелінвмісна*, в якій основою складу є нефелін ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$);
- *алуїтова група* бокситів ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$).

Боксит використовується як сировина для добування Al у виробництві барв як флюс (у чорній металургії), сорбентів для очищення нафтопродуктів від різних домішок, для одержання глиноземного цементу і навіть штучного корунду.

Серед інших природних сполук Алюмінію необхідно згадати такі:

- *кріоліт* Na_3AlF_6 – рідкий мінерал, що утворює безбарвні або сіруваті кристали зі скляним блиском. Природний і штучно одержаний кріоліт використовується при електролітичному добуванні алюмінію, виробництві плавикової кислоти, скла, емалей;
- *корунд* Al_2O_3 – мінерал, що утворює багато різновидів, кожний з яких визначається природою і вмістом домішок, наприклад: *рубін* – дорогоцінний камінь червоного кольору, *санфір* – синього, *смарагд* – зеленого, *аметист* – фіолетового. Звичайний корунд без домішок – непрозорий, дрібнозернистий, сіруватий мінерал. Він надзвичайно твердий, має дуже високу температуру плавлення, що й зумовлює його застосування як абразивного і вогнестійкого матеріалу (застосовується для виготовлення шліфувальних кілець, брусків, наждакового паперу), а також при виготовленні емалей;
- *берил* – дорогоцінний камінь складу $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, який може містити різні домішки (Na, Cs, Rb, Li, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Mg, H_2O , He). Залежно від їх складу і кількості розрізняють: зеленувато-блакитний смарагд-берил, яскраво-зелений аквамарин-смарагд, блакитний аквамарин, золотистий геліодор та інші.

Однак слід зауважити, що із всіх природних форм знаходження алюмінію найбільше технологічне значення мають боксит і кріоліт.

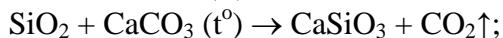
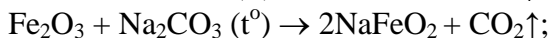
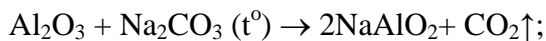
Незважаючи на наявність величезних кількостей алюмінію в ґрунтах, рослини, як правило, містять мало цього елемента. Ще значно менше його вміст у живих організмах, наприклад, в організмі людини він становить лише десятитисячні частки відсотка за масою (до 60мг), однак відомі декі молюски і плавуні, що накопичують Al у своїх органах – біологічна роль цього явища не з'ясована.

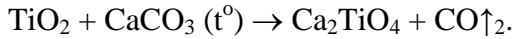
Проте встановлено, що біологічна активність Алюмінію пов'язана з його здатністю утворювати комплексні сполуки з кисневмісними лігандами і малорозчинними фосфатами. Алюміній впливає на ферментативні процеси. Катіон Al^{3+} за рахунок схожості своїх властивостей з катіонами Mg^{2+} і Ca^{2+} може заміщувати їх у комплексних сполуках, що утворюються в живих організмах. Ці катіони мають близькі радіуси і однакове координаційне число – шість. Надлишок алюмінію в організмі гальмує синтез гемоглобіну, тому що завдяки утворенню складних комплексів Алюміній блокує активні центри ферментів, які беруть участь у кровотворенні.

III.2 ДОБУВАННЯ АЛЮМІНІЮ

Для одержання алюмінію використовують бокситну руду, яка містить досить великий відсоток Al_2O_3 у доступній для вилучення формі. Але природний боксит забруднений домішками різних сполук, а це викликає необхідність розділення виробництва на окремі стадії.

1. Очищення та збагачення сировини. Боксит спочатку зневоднюють при $1000^{\circ}C$, подрібнюють і запікають із содою та крейдою, при цьому складові частини бокситу утворюють різні сполуки:



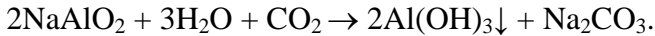


Одержану суміш обробляють дуже розведеним водним розчином лугу NaOH. При цьому в рідку фазу переходить тільки розчинний алюмінат у вигляді комплексної солі



а решта нерозчинних скаламучених солей (так званий «червоний шлам») відділяють у відстійниках.

Для відділення домішок сполук Силіцію від розчину алюмінату до нього додають вапно і пропускають вуглекислий газ:



Осад Алюміній гідроксиду промивають, просушують і прожарюють до утворення глинозему, який вже у достатньому ступені звільнений від домішок:



2. *Електроліз глинозему* – другий етап процесу, в якому електролітом є розчин Al_2O_3 у розплавленому кріоліті $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Електроліз проводять у спеціальних теплоізольованих електролізерах, або електролітичних ваннах (рис.3), вимощених зсередини графітовими блоками, які разом із розплавленим алюмінієм відіграють роль катода. За анод використовують графітові стрижні, які у міру згоряння поступово опускають, щоб вони весь час були занурені у розплав електроліту.

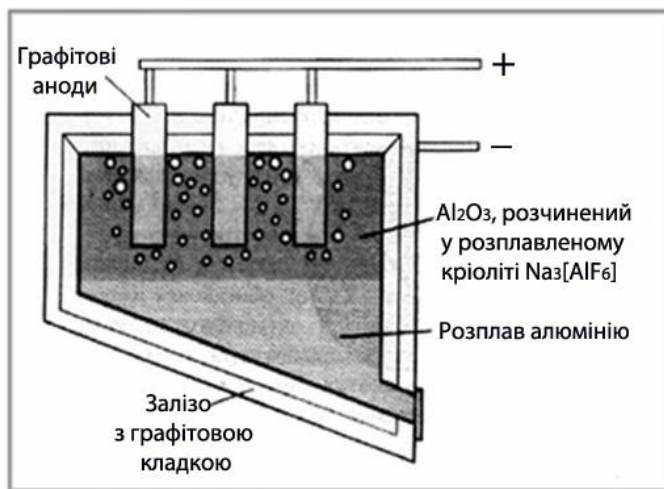
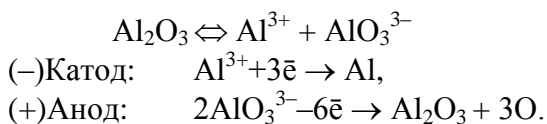
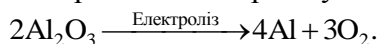


Рисунок 3 – Схема електролізера при добуванні алюмінію електролітичним методом

На початку процесу в електролізер завантажують кріоліт, розплав якого розчиняє глинозем і одночасно знижує майже удвічі температуру плавлення суміші порівняно з $T_{пл}$ самого глинозему. У розплав кріоліту вводять глинозем (до 10% за масою) при температурі 950-1000°C. Під дією електричного струму (під напругою 5В і силою струму 140000А) у розплаві відбувається розкладання Алюміній оксиду, кріоліт залишається у розчині, а на катоді відновлюються катіони Al^{3+} і накопичуються у вигляді розплавленого Al:



Сумарне рівняння реакції електролізу глинозему



Кисень, що виділяється на аноді, сполучається з графітом, утворюючи CO_2 і поступово спалюючи графітовий анод. Рідкий алюміній накопичується на дні електролізера, звідки його періодично відбирають. Впродовж електролізу порціями

додають глинозем, увесь час поновлюють витрачену кількість кріоліту, а графітові електроди для компенсації згорілої частини поступово опускають униз. Одержаний на цьому етапі алюміній ще не придатний для застосування через його забрудненість різними домішками: Fe, Si, Ti і Na, розчиненими газами – головним чином Н₂ і неметалічними включеннями глинозему, графіту і кріоліту.

3. *Рафінування*, або очищення, – останній етап добування алюмінію. Неметалічні і газоподібні домішки видаляють шляхом переплавлення, а металічні – електролітичним методом. Після рафінування одержують алюміній чистотою до 99,9%.

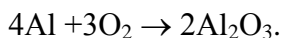
III.3 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Алюміній – це легкий, м'який, сріблясто-білий метал густиною 2,7г/см³, T_{пл}=660⁰С, T_{пл}=2520⁰С. Він має значну електропровідність (приблизно 65% від електропровідності міді) і є втричі легшим за мідь, з чим пов'язане використання Al у виробництві електричного дроту. Алюміній пластичний метал, легко піддається механічній обробці, витягуванню у тонкі дроти, прокатуванню до надзвичайно тонкої фольги. Алюміній виявляє стійкість до корозії в нейтральному середовищі завдяки наявності на його поверхні захисної хімічно неактивної оксидної плівки (товщиною більше 1нм), яка виконує функцію захисного шару, зберігаючи Al від дії середовища.

III.4 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЮ

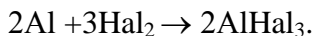
1. Відношення до елементарних окисників:

а) *взаємодія з киснем.* При прожарюванні подрібненого алюмінію на повітрі він енергійно згоряє з утворенням Алюміній оксиду:

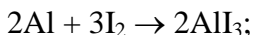


Реакція утворення Al_2O_3 супроводжується величезним виділенням теплоти (1672кДж/моль), значно більшим, ніж це спостерігається при взаємодії з O_2 багатьох інших металів;

б) реакція з галогенами згідно із загальною схемою

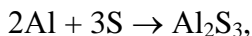


Взаємодія з F_2 і Cl_2 часто супроводжується вибухом, з Br_2 – проходить при кімнатній температурі, причому в атмосфері бромів Al горить яскравим полум'ям. Взаємодія з I_2 розпочинається при нагріванні, але за наявності невеликої кількості води, яка здійснює каталітичну дію, реакція відбувається миттєво, з яскравим полум'ям і клубами фіолетових парів внаслідок сублімації розігрітого йоду:



в) реакція із сіркою, азотом та вуглецем проходить при безпосередній взаємодії при нагріванні алюмінію з цими простими речовинами.

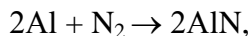
Із сіркою утворюється нестійкий Алюміній сульфід



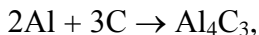
який є сіллю слабкої кислоти і слабкої основи, тому піддається швидкому гідролітичному розкладанню за наявності навіть водяних парів:



При нагріванні (вище 800°C) алюмінію з азотом утворюються кристалічний білий Алюміній нітрид:



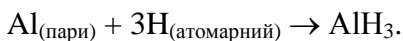
а при розжарюванні з вугіллям (2000°C) – жовтий Алюміній карбід:



який повністю гідролізується гарячою водою або розведеними кислотами з виділенням метану:



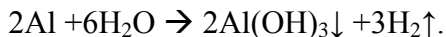
2) з водою алюміній безпосередньо не взаємодіє. Однак гідрид AlH_3 все ж таки можна одержати, але за особливих умов: тільки при низьких температурах у вакуумі внаслідок взаємодії атомарного водню з парами алюмінію:



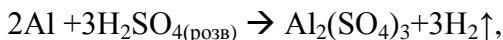
Водою гідрид алюмінію миттєво розкладається:

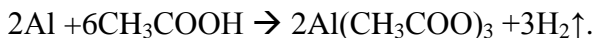
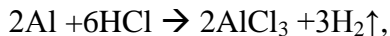


2. Відношення до води. За звичайних умов до чистої води алюміній виявляє помітну стійкість, зумовлену досить щільною оксидною плівкою. Але якщо поверхню металу обробити розчинами солей амонію NH_4^+ , гарячими лугами або розчином HgCl_2 , плівка стає пухкою і вже не захищає метал від подальшого окиснення. Тоді при контакті поверхні металу з водою він швидко обростає «бородою» гідроксиду і поступово окиснюється повністю:

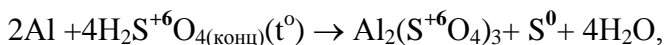


3. Відношення до кислот. Алюміній розчиняється тільки в кислотах-неокисниках, в яких окиснювальним реагентом є катіон Гідрогену H^+ , наприклад:



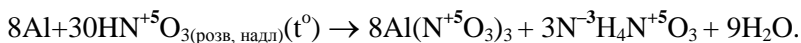
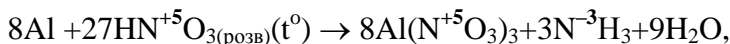
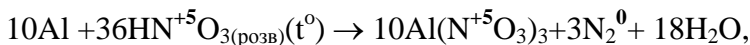


А концентровані кислоти, в яких окисником є кислотний залишок ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ і HNO_3), на холоді (без нагрівання) на алюміній не діють. Вони, навпаки, сприяють потовщенню і зміцненню оксидної плівки, ще сильніше пасивуючи метал. Але при нагріванні з цими кислотами оксидна плівка розчиняється, і тоді алюміній вступає у взаємодію, утворюючи солі відповідних кислот. Склад продуктів відновлення кислоти визначається її концентрацією. Наприклад, для сульфатної кислоти, в якій окисником є S^{+6} , характерною є така залежність: чим вища концентрація H_2SO_4 , тим глибше відбувається відновлення, при цьому Сульфур (+6) послідовно набуває ступенів окиснення +4 (SO_2), 0 (S) і -2 (H_2S):

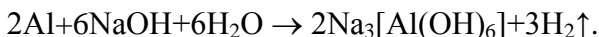


З нітратною кислотою HNO_3 , в якій роль окисника відіграє кислотний залишок NO_3^- (за рахунок N^{+5}), спостерігається зворотна залежність: концентрована HNO_3 завжди як продукт відновлення дає NO_2 (N^{+4}), а розведена – відновлюється тим сильніше, чим більшою є міра її розведення: послідовно до ступенів окиснення +2 (NO), +1 (N_2O), 0 (N_2) і -3 (NH_3) або NH_4NO_3 (у випадку великого надлишку HNO_3), наприклад:

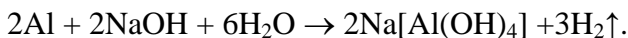




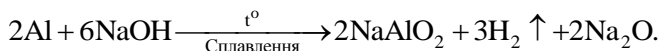
4. Відношення до лугів. Алюміній легко розчиняється в розчинах лугів, що пояснюється нестійкістю захисної оксидної плівки до дії лужного середовища і утворенням добре розчинної комплексної солі:



Оскільки у гідросокомплексах для катіона Al^{3+} як комплексоутворювача характерним є координаційне число 6, то поряд з наведеним складом комплексу утворюється змішаний гідроксо-аквакомплекс $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, але в рівняннях реакцій для скорочення інколи записують спрощену формулу

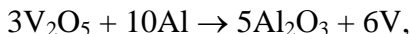


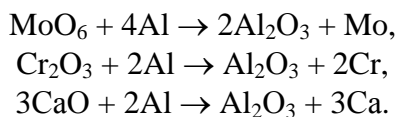
При сплавленні алюмінію з твердим лугом утворюється середня сіль – алюмінат:



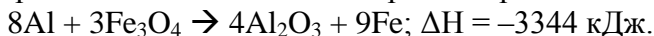
5. Взаємодія з оксидами менш активних металів.

Здатність вільного алюмінію відновлювати метали з їх оксидів зумовляються не тільки власною хімічною активністю Al , але ще й енергетичним вирашем при утворенні оксиду Al_2O_3 , який завдяки високій міцності зв'язку $\text{Al}-\text{O}$ має велике значення ентальпії. Тому Al відновлює з оксидів такі метали, як Cr , Mn , Mo , V і навіть Ca :



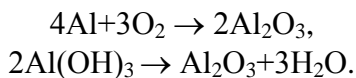


Метод відновлення металів з їх оксидів за допомогою алюмінію називають *алюмінотермія*, або, частіше, просто *алюмотермія*, яка застосовується для одержання не лише вже перелічених металів, а ще й таких важковідновлювальних, як Ti, Nb, Zr. Крім того, алюмотермію використовують при зварюванні сталевих деталей і для переплавлення ошурків (відходів металообробної промисловості). Суміш для зварювання називається *терміт*, вона складається з порошків алюмінію та залізної окалини Fe₃O₄ (змішаний оксид FeO·Fe₂O₃). Терміт підпалюють за допомогою спеціального запалу, що містить Al і пероксид BaO₂. При згорянні терміту температура може підніматися до 2500°C завдяки проходженню сильно екзотермічної реакції:

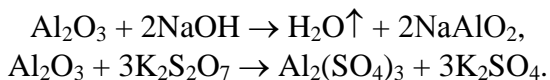


III.5 СПОЛУКИ АЛЮМІНІЮ

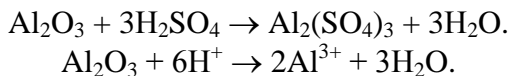
Оксид алюмінію Al₂O₃ можна одержати при безпосередній взаємодії простих речовин чи при нагріванні і розкладанні осаду Алюміній гідроксиду:



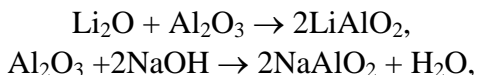
Оксид алюмінію Al₂O₃ – біла, нерозчинна у воді, тугоплавка (T_{пл} = 2050°C, T_{кип} = 3500°C) речовина. Природний Al₂O₃ (мінерал *корунд*) відрізняється великою твердістю і нерозчинністю в кислотах. Розчиняється оксид алюмінію при його сплавленні з лугами або K₂S₂O₇:



Оксид алюмінію – типовий *амфотерний оксид*, здатний реагувати як із кислотами, так і з лугами. В реакціях з кислотами він розчиняється з утворенням солі та води:



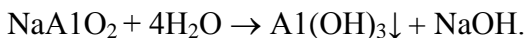
При сплавленні Al_2O_3 з оксидами металів, лугами або карбонатами лужних металів утворюються безводні алюмінати – середні солі слабкої кислоти HAlO_2 , яка у вільному стані не виділяється (оскільки миттєво гідратується до $\text{Al}(\text{OH})_3$), наприклад:



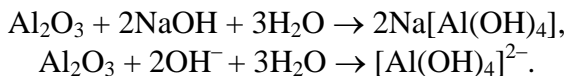
У дуже розведених розчинах лугів середні алюмінати піддаються гідратації з перетворенням у комплексні солі:



а у воді – повністю гідролізуються

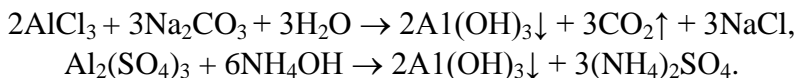


При дії на Al_2O_3 гарячих розчинів лугів утворюються гідроксоалюмінати (про них вже згадувалося при розгляді відношення до лугів):

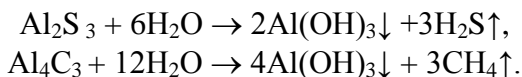


Гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$ – нерозчинний у воді, об’ємний, білий, желеподібний осад. Одержують його дією на

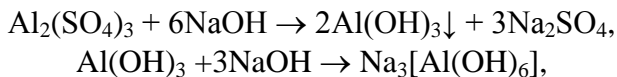
розчинні солі алюмінію розведеним розчином соди або амоніаку:



Крім того, можна отримати $\text{Al}(\text{OH})_3$ при повному необоротному гідролізі бінарних сполук, наприклад:



Беручи до уваги амфотерний характер $\text{Al}(\text{OH})_3$, слід уникати прямої взаємодії солей Алюмінію з лугами. На відміну від NH_4OH , в якому гідроксид алюмінію не розчиняється, навіть невеличкий надлишок лугу швидко розчиняє осад амфотерного $\text{Al}(\text{OH})_3$:

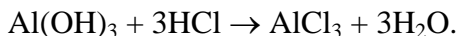


або в сумарному вигляді

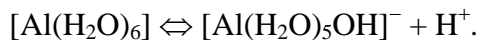


Гідроксид алюмінію легко розчиняється як у кислотах, виявляючи основні властивості, так і в лугах (кислотні властивості), що свідчить про його *амфотерний характер*.

З кислотами $\text{Al}(\text{OH})_3$ утворює солі, які містять у розчині безбарвні йони Al^{3+} :

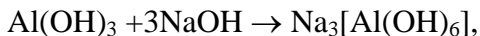


У водному середовищі йон Al^{3+} безпосередньо оточений шістьма молекулами води. Такий гідратований йон здатний незначно дисоціювати відповідно до схеми

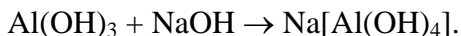


Константа дисоціації дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$, її величина доводить наявність слабких кислотних властивостей у гідратованих йонів Al^{3+} (за силою приблизно таких, як оцтова кислота).

З лугами завдяки кислотним властивостям $\text{Al}(\text{OH})_3$ утворює комплексні гідроксоалюмінати:

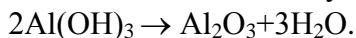


або у спрощеному вигляді



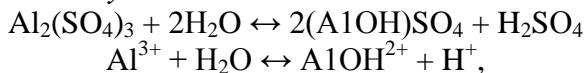
Алюмінати лужних металів добре розчиняються у воді, але через підвищену здатність до гідролізу існують у розчинах лише за наявності достатнього надлишку лугу. Алюмінати слабких основ гідролізуються у водному розчині практично повністю і тому їх вдається одержати тільки «сухим» методом – при сплавленні Al_2O_3 з оксидами відповідних металів. Більшість із них у воді нерозчинні.

Гідроксид алюмінію не стійкий до температур: при нагріванні він розкладається на оксид і воду:

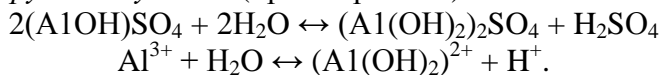


Солі алюмінію. За невеликим винятком солі алюмінію добре розчиняються у воді, однак у розведених розчинах піддаються ступеневому гідролізу і дають кислу реакцію середовища ($\text{pH} < 7$), наприклад,

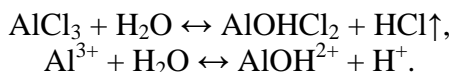
за першим ступенем:



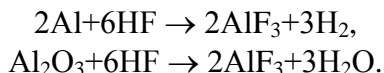
за другим ступенем (при нагріванні):



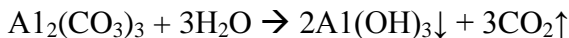
Легкоплавкі Алюміній галогеніди AlHal_3 – хлориди, броміди та йодиди – при контактi з невеликою кількістю води утворюють гідрати змінного складу ($\text{AlHal}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) з виділенням теплоти, а при розчиненні у достатньому надлишку води – гідролізуються. Можна навіть помітити, що солі AlHal_3 «димлять» у вологому повітрі, що зумовлюється виділенням газоподібних гідрогенгалогенідів HHal , а самі розчини внаслідок гідролізу набувають кислої реакції середовища, $\text{pH} < 7$:



На відміну від інших галогенідів Алюміній фторид AlF_3 – тугоплавка кристалічна речовина, погано розчинна у воді. Одержують його при пропусканні HF над алюмінієм або Алюміній оксидом:



Солі алюмінію, що містять залишки слабких кислот, вдається одержати тільки шляхом сплавлення відповідних оксидів за повної відсутності води. Солі цього типу у водних розчинах існувати тривалий час не здатні, оскільки досить швидко піддаються повному гідролізу і розкладаються, наприклад:



III.6 ЗАСТОСУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПЛУК

Про області застосування алюмінію неодноразово згадувалося при переліку його природних сполук і при розгляді властивостей як чистого Al , так і речовин, до складу яких він входить.

За масштабами використання Al та його сплави займають друге місце (після Fe) завдяки сукупності його фізичних, механічних і хімічних властивостей, а саме: низькій густини, корозійній стійкості на повітрі, високій тепло- і електропровідності, пластичності і порівняно великій міцності.

Більша частина алюмінію витрачається для виплавлення легких сплавів, які відрізняються від самого Al високими фізико-механічними показниками. З алюмінію виробляють такі сплави, як наприклад, *дуралюмін* (94% Al, 4% Cu, решта – Mn, Mg, Fe, Si), який за міцністю не поступається сталі, але втричі легший за неї; кислотостійкий *силумін* (80-95% Al, Si і Na); *магналій* (9,5-11,5% Mg), що виявляє підвищену стійкість до корозії; *авіаль* (Al, Mg, Si), *альніко* (Al, Ni, Co), *циркалій* (Al і Zr) та багато інших.

Сплави на основі Al широко використовуються у виготовленні побутових товарів – завдяки його нетоксичності та високій корозійній стійкості, а також технічних виробів у різних галузях промисловості, таких, як:

- *електротехнічна* (виробництво електричного дроту кабелів, шинопроводів, конденсаторів, випрямлячів електричного струму);
- *хімічна* – виготовлення апаратури для виробництва і зберігання нітратної кислоти, гідрогенпероксиду, органічних речовин;
- *машинобудівна, авіаційна і космічна* – для вирішення проблеми щодо зменшення маси транспортних засобів (авіаконструкції, коробки електропередач, мотори, головки циліндрів, насоси тощо);
- *металургія* – як відновник при одержанні багатьох металів алюмотермічним методом, як розкислювач сталей для зварювання сталевих деталей;
- *військова* – будівництво літаків, танків, артилерійських установ, ракет, підпалювальних речовин на основі термітних сумішей тощо;
- *промислове і громадянське будівництво* – виготовлення каркасів будівель, ферм, віконних рам, сходів.

Крім того, алюміній високої чистоти знаходить застосування в ядерній енергетиці, напівпровідниковій електроніці, радіолокації (з нього виготовляють світловідбиваючі поверхні нагрівних приладів, рефлектори, дзеркала, що відбивають до 90% світла). Алюміній використовують також як антикорозійне покриття, оскільки він чудово захищає металічні поверхні від дії гресивних речовин в оточуючому середовищі.

IV. ПІДГРУПА ГАЛІЮ

Ga	31
Галій	
69,72	3 18 8 2
4s ² 4p ¹	

In	49
Індій	
114,82	3 18 18 8 2
5s ² 5p ¹	

Tl	81
Талій	
204,37	3 18 32 18 8 2
6s ² 6p ¹	

Підгрупа Галію, яка, крім самого Ga включає ще Індій In і Талій Tl, розміщується в періодичній системі безпосередньо після елементів d-електронної родини. Тому на їх властивості значною мірою впливає d-стиснення, а на властивості Талію додатково – ще і 4f-стиснення. Наявність стискуючого ефекту спричиняє зменшення атомного радіуса Галію порівняно з атомним радіусом Алюмінію, а це позначається на посиленні кислотних властивостей Ga(OH)₃. У підгрупі Галію металічні властивості закономірно зростають при переході від Галію до Талію. Але Талій за хімічним характером дещо відрізняється від інших елементів IIIA-підгрупи. Відмінність зумовлюється тим, що бр-електрон відривається від атома Tl значно легше, ніж з 6s-електрон. Саме цим пояснюється той факт, що для Талію найбільш характерним є ступінь окиснення +1.

Історична довідка. Усі три елементи підгрупи Галію були відкриті за допомогою спектроскопа: Галій – Де Буабодраном (1875р.) при дослідженні спектру цинкової обманки, в якому він помітив нову фіолетову лінію. До речі, за 4 роки до відкриття Галію Д.І.Менделєєв прогнозував його існування, описав властивості і назвав екаалюмінієм. Прогнози блискуче підтвердилися, однак насправді елемент був названий на честь країни, де відбулося відкриття (*Галій* – латинська назва Франції).

Індій був знайдений Ріхтером (1863р.), а Талій – Круксом (1861р.) у пилюці сірчанокислотних заводів. Назва In походить від синьої лінії спектру (колір *індиго*), а Tl – від від грецького словосполучення *зелена гілка*, тому що в його спектрі є

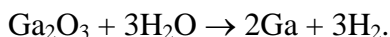
характерні яскраво зелені лінії, до того ж розжарений Галій надає зеленого забарвлення полум'ю.

Знаходження у природі. Metали підгрупи Галію належать до розсіяних елементів, тому що не утворюють власних родовищ, а зустрічаються як невелики домішки у мінералах інших металів. Що правда, для галію відомий рідкісний мінерал *галіт* (CuGaS_2), проте основною сировиною для його промислового одержання є боксити, в яких він накопичується як ізоморфна домішка (до 0,1%). Сліди Ga постійно знаходять у цинкових рудах і виявляють у золі деяких видів кам'яного вугілля.

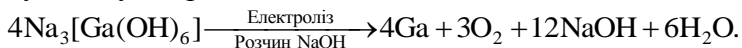
Індій міститься головним чином у сульфідних рудах цинку, свинцю та міді, а Галій концентрується у піриті (FeS_2), тому шлами сірчаноокислотного виробництва є сировиною для його одержання.

IV.1 МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

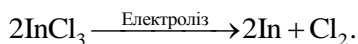
Для виділення металів Ga, In та Tl у вільному стані застосовується електроліз розчинів їх солей або прожарювання оксидів у струмені водню, наприклад:



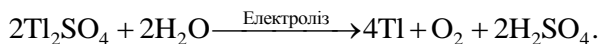
Понад 90% галію отримують як побічний продукт з відходів алюмінієвого та цинкового виробництва: Ga вилучається попутно з Al з бокситів і попутно з Zn – з цинкових концентратів. Чистий Галій одержують електролізом лужного розчину галату натрію.



Індій одержують електролітичним методом як побічний продукт при переробці руд кольорових металів. Електроліз проводять із хлоридного розчину на ртутному електроді:



Сировиною для добування Галію є шлами сірчаноокислотного виробництва (Ga концентрується у піриті FeS_2). Технічно чистий талій очищують від інших домішкових елементів (Ni, Zn, Cd, In, Ge, Pb, As, Se, Te), переводять у сіль Ta_2SO_4 і проводять електроліз розчину Талій (I) сульфату у розведеній сульфатній кислоті з використанням платинового дроту як катод. Чистий талій виділяється в атмосфері водню при $350\text{-}400^\circ\text{C}$:



IV.2 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Усі метали підгрупи Галію мають сріблясто-білий колір, а у талію ще помітний сіруватий відтінок. Вони належать до важких металів, оскільки їх густини набагато вищі, ніж 5г/см^3 (табл.1). Метали дуже м'які: за своєю твердістю галій близький до свинцю, а In та Tl – ще м'якіші. Вони легкоплавкі, особливо галій, який виділяється серед інших металів аномально низькою температурою плавлення ($T_{\text{пл}}=29,8^\circ\text{C}$), хоча й інші представники групи плавляться при достатньо низьких температурах. Пояснюється це тим, що кристалічна решітка Галію складається не з окремих атомів, а з двохатомних молекул – димерів Ga_2 .

За звичайних умов талій діамантний, а при низьких температурах переходить у надпровідний стан.

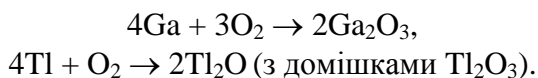
На повітрі Ga і In подібно до Al виявляють хімічну стійкість, а Tl швидко окиснюється.

IV.3 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ГАЛІЮ ТА ЇХ СПОЛУК

У хімічному відношенні Ga і In мають значну схожість з алюмінієм, тому для них найбільш характерним є ступінь

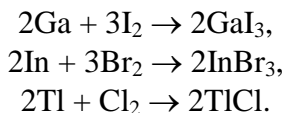
окиснення +3, а для талію – ще і +1. При цьому Талій за хімічним характером стоїть дещо осторонь від інших елементів підгрупи і деякими своїми властивостями нагадує Плюмбум, наприклад, солі Tl^{3+} – активні окисники подібно до сполук Плюмбуму (IV) і Ауруму (III)

1. *Взаємодія з неметалами.* Галій та індій на повітрі покриваються щільною захисною плівкою оксиду, а талій окиснюється повільно. Хімічна активність цих металів виявляється після видалення захисної плівки.

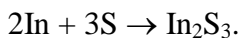


Отримати із вільного талію чистий оксид складу Tl_2O_3 можна тільки при дії на нього такими сильними окисниками, як озон O_3 .

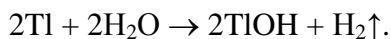
З галогенами Cl_2 і Br_2 метали пігрупи Галію взаємодіють при кімнатній температурі, а з I_2 – при нагріванні, утворюючи відповідні галогеніди:



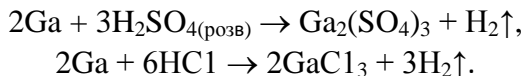
Також при нагріванні відбувається взаємодія і з іншими неметалами, наприклад:



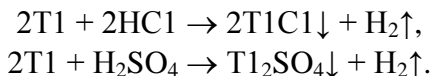
2. *Відношення до води.* Галій та Індій завдяки наявності поверхневої оксидної плівки виявляють стійкість до води, а талій на повітрі руйнується водою з поверхні з утворенням сильної основи – Талій (I) гідроксиду:



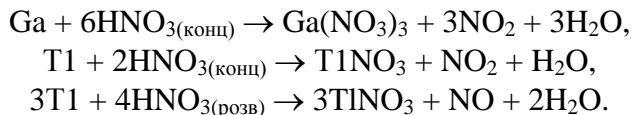
3. *Відношення до кислот.* Розведена сульфатна і хлоридна кислоти легко розчиняють Ga і In:



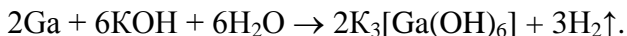
Талій з цими кислотами дає важкорозчинні солі, які покривають поверхню досить стійкою плівкою, сприяючи майже повному припиненню подальшого перебігу реакції:



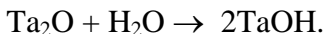
З концентрованою нітратною кислотою галій та індій, подібно до алюмінію, реагують тільки повільно, а талій значно енергійніше:



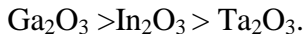
4. *Відношення до лугів.* Розчини сильних лугів легко розчиняють галій, повільно діють на індій і не реагують з талієм.



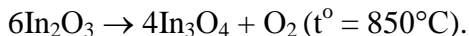
Оксиди та гідроксиди. Елементи підгрупи Галію утворюють нерозчинні у воді оксиди: білий Ga_2O_3 , жовтий In_2O_3 , коричневий Tl_2O_3 і жовтий Tl_2O . Відповідні їм гідроксиди, які можуть бути отримані з солей цих металів, являють собою білі ($\text{Ga}(\text{OH})_3$ і $\text{In}(\text{OH})_3$) чи червоно-коричневі ($\text{Tl}(\text{OH})_3$) драглисті осаді, практично нерозчинні у воді, на відміну від жовтого гідроксиду одновалентного Талію (TlOH), що легко розчиняється у воді та належить до сильних основ:



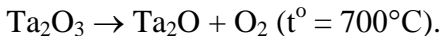
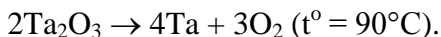
Міцність оксидів зменшується у ряді



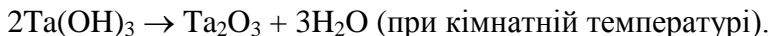
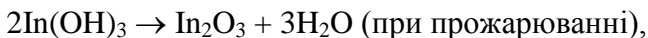
Так, Ga_2O_3 стійкий до дії температур, при нагріванні він плавиться, не змінюючи свого складу, а In_2O_3 розкладається за схемою



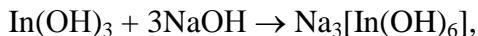
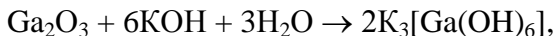
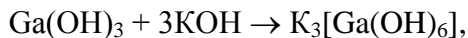
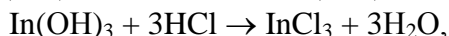
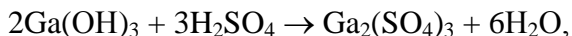
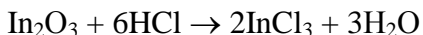
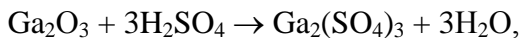
Подрібнений Ta_2O_3 зовсім не стійкий до нагрівання і залежно від температури може розкладатися по-різному:

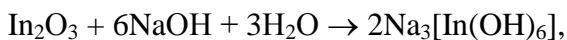


Аналогічно зменшуються міцність зв'язків і в основах тривалентних металів та їх стійкість до високих температур:



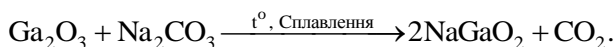
Оксиди та гідроксиди Галію та Індію виявляють амфотерні властивості, взаємодіючи як з кислотами з утворенням солей тривалентних металів, так і з лугами, утворюючи відповідні комплексні галати та індати.



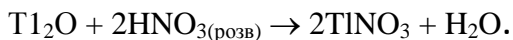


Слід ще раз підкреслити, що In_2O_3 і $\text{In}(\text{OH})_3$ розчиняються тільки у дуже концентрованих розчинах лугів, до того ж дуже повільно. Тобто кислотні властивості In_2O_3 і $\text{In}(\text{OH})_3$ виражені менше, ніж у Ga_2O_3 і $\text{Ga}(\text{OH})_3$, який, у свою чергу, має сильніші кислотні властивості порівняно з Al_2O_3 і $\text{Al}(\text{OH})_3$.

При сплавленні оксидів і гідроксидів Індію та Галію з сухими лугами чи карбонатами лужних металів одержують середні солі – галати та індати:



Оксиди талію Tl_2O і Tl_2O_3 і гідроксид TlOH характеризується тільки основними властивостями. Гідроксид талію (I) – сильна основа:



IV.4 ЗАСТОСУВАННЯ

Метали підгрупи Галію та їх сплави входять до складу багатьох сучасних матеріалів. Більша частина Ga (майже 97%) витрачається на виготовлення напівпровідникових матеріалів (GaAs , GaSb , GaP , GaN), які використовуються в радіоелектроніці та напівпровідниковій техніці.

Змішані сплави на основі галію та індію (Al-Ga , In-Pb) застосовують як припої, а чистий індій знайшов застосування у різних галузях промисловості: авіаційне і автомобільне будівництво (антикорозійні покриття, підшипникові мастила, дзеркала й рефлектори з високою якістю відображення), напівпровідникова техніка (InAs , InSb , InP), радіотехніка і електроніка, атомна енергетика, приладобудування, хімічне машинобудування (сплави, стійкі до корозії у лужному середовищі), виробництво спеціального скла.

Талій – компонент кислототривких сплавів і особливих сплавів для виготовлення підшипників (найчастіше з оловом і свинцем). Амальгама талію застосовується як рідина для низькотемпературних термометрів, галогеніди $TlCl$, $TlBr$, TlI – як оптичні матеріали для інфрачервоної техніки і препарати для медицини і фотографії, а Талій (I) сульфат – як засіб для знищення гризунів. Солі талію знайшли застосування як речовини, що збільшують тривалість світіння.

IV.5 БІОЛОГІЧНА РОЛЬ, ТОКСИЧНІСТЬ

Галій та індій не отруйні, а талій та його сполуки, навпаки, сильно отруйні, причому за характером дії схожі на сполуки на Pb , Hg і As . Уражають нервову систему, травний тракт і нирки. Симптоми отруєння проявляються не відразу, а через 12-20 год. При отруєнні, що відбувається повільно, спостерігаються насамперед збудження, розлад сну, випадіння волосся – саме тому у медицині препаратами талію користуються для видалення волосся.

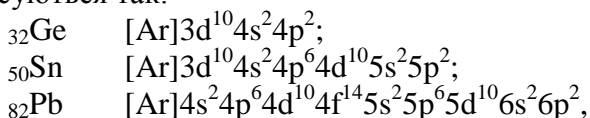
V. МЕТАЛИ IVA-ПІДГРУПИ

З елементів головної IVA-підгрупи періодичної системи до металів відносять Станум Sn і Плюмбум Pb, а Германій Ge займає проміжне положення і вважається напівметалом.

Необхідно звернути увагу, що символи Ge, Sn і Pb означають відповідно *хімічні елементи Германій, Станум та Плюмбум* і одночасно *прості речовини германій, олово і свинець*.

Атоми елементів Ge, Sn і Pb на останньому електронному рівні містять по чотири електрони, а на передостанньому – по вісімнадцять.

Зовнішні енергетичні рівні атомів елементів підгрупи Германію відображаються загальною електронною формулою ns^2np^2 , а індивідуальні електронні конфігурації атомів записуються так:



де символом [Ar] позначена електронна конфігурація інертного елемента Аргона ($\text{Ar}1s^22s^22p^63s^23p^6$).

В основному стані всі атоми мають на зовнішньому шарі по два неспарених p-електрони, однак при дуже незначній витраті енергії атом переходить у збуджений стан, при цьому відбувається розпаровування s-електронної пари: один s-електрон проскакує на p-підрівень. У результаті всі чотири зовнішні валентні електрони стають неспареними і зумовлюють можливі валентності II і IV, а ступені окиснення – +2 і +4.

Із збільшенням порядкового номера у елементів IVA-підгрупи радіуси атомів збільшуються, у зв'язку з цим зменшується й енергія йонізації. Електронегативність елементів приблизно однакова, але металічні властивості посилюються від

32
Ge
Германій
72,59
$4s^2 4p^2$
4 18 8 2
50
Sn
Станум
118,69
$5s^2 5p^2$
4 18 18 8 2
82
Pb
Плюмбум
207,2
$6s^2 6p^2$
4 18 32 18 8 2

Ge до Pb (табл. 2). У ряді Ge-Sn-Pb із зростанням порядкового номера більш стійким стає менший ступінь окиснення, тому для Германію характернішим є ступінь окиснення +4, а для Плюмбуму, навпаки, – +2.

Історична довідка. Германій був передбачений і описаний як екасиліцій Д. І. Менделєєвим (1871р.), а відкритий Вінклером (1886р.). Назву утворено від латинізованої назви Німеччини (лат. *Germania*), батьківщини Вінклера. Походження назв Sn і Pb невідоме.

Олово і свинець – це давно відомі людству елементи. Наприклад, згадки про ці метали є у раних книгах Вітхого Завіту. Сплави олова з міддю – олов'яні бронзи – людство використовувало більш ніж за 4000 років до н.е., а з чистим оловом, з якого виготовляли посуд і прикраси, познайомилося близько 800 р. до н.е. Вироби зі свинцю (монети, медальони) використовувалися у Давньому Єгипті, свинцеві водопровідні труби – у Давньому Римі. Виплавки із руд свинцю і олова були першими з відомих людині металургійних процесів: єгиптяни вміли добувати їх більш ніж за 3000р. до н.е. В Індії свинець став відомий близько 2500р., а олово – 1500р. до н.е. Виплавка олова проводилася і у Давньому Китаї.

Таблиця 2 – Характеристика властивостей металів IV–A групи

<i>Властивість</i>	<i>Ge</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>
<i>Конфігурація валентних підрівнів</i>	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
<i>Потенціал йонізації I_1, кДж/моль</i>	762	709	716
<i>Електронегативність</i>	1,8	1,8	1,8
<i>Радіус атома, пм</i>	139	158	175
<i>Радіус ковалентний Me^{4+}, пм</i>	122	141	175
<i>Ступені окиснення</i>	+4,+2,-4	+4,+2	+4,+2
<i>Густина, г/см³</i>	5,35	7,29	11,34
<i>Температура плавлення, °C</i>	937	232	327
<i>Температура кипіння, °C</i>	2700	2200	1740
<i>Стандартний електродний потенціал Me^{2+}/Me, В</i>	+ 0,25	-0,14	-0,13, (Me^{4+}/Me : +0,15В)

Знаходження у природі. Германій належить до дуже розсіяних елементів, утворення рудних скупчень для нього нехарактерно. Багаті на германій мінерали – *германіт* ($Cu_2S \cdot CuS \cdot GeS_2$) і *аргіродит* ($4Ag_2S \cdot GeS_2$) – зустрічаються рідко, але сліди германію були виявлені практично в усіх силікатах. Однак основними джерелами германію є поліметалічні руди, викопне вугілля й деякі типи залізняка. Основну кількість германію отримують попутно з підсольних вод під час коксування вугілля, із попелу енергетичного вугілля і магнетитових концентратів.

Олово – рідкий розсіяний метал. Основною формою природного олова є мінерал *каситерит*, або олов'яний камінь SnO_2 (78,8 % Sn), рідше у природі зустрічається *станин*, олов'яний колчедан Cu_2FeSn_4 (27,5% Sn).

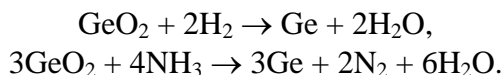
Свинцю в земній корі небагато, але все ж таки цей важкий метал поширений набагато більше, ніж його найближчі сусіди по періоду Au, Hg і Bi. Це пов'язано з тим, що ізотопи Pb є кінцевими продуктами розпаду урану і торію, завдяки чому вміст сполук Плюмбуму в природі неухильно збільшується впродовж мільярдів років. Відомо понад 180 мінералів свинцю, основним з яких є *галеніт*, або свинцевий блиск PbS , і продукти його перетворення – *англезит* $PbSO_4$ і *церусит*, або біла свинцева руда $PbCO_3$. Рідше зустрічається *піроморфіт* (зелена свинцева руда) $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$, *міметит* $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(AsO_4)_2$, *крокоїт* (червона свинцева руда) $PbCrO_4$, *вільфеніт* (жовта свинцева руда) $PbMoO_4$, *итольцит* $PbWO_4$. У свинцевих рудах містяться також домішкові кількості інших металів: Cu, Ag, Au, Bi тощо.

V.1. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

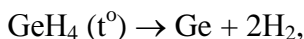
Германій добувають з кольорових руд, а олово і свинець – з відповідних Sn- і Pb-вмісних руд, звідки їх спочатку вилучають і збагачують у вигляді оксидів (GeO_2 , SnO_2 , PbO_2), сульфідів (GeS_2 , SnS) або галогенідів ($GeCl_4$, $SnCl_2$). А вже з названих сполук отримують безпосередньо вільні метали при

відновленні сильними відновниками або способом електролітичного відновлення.

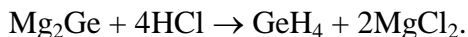
Германій вилучають з природних матеріалів шляхом послідовних хімічних перетворень у формі оксиду GeO_2 , який на завершальному етапі при температурах близько 1000°C відновлюють воднем або амоніаком до вільного металу.



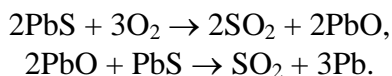
Германій напівпровідникої чистоти із вмістом домішок не більше 10^{-3} - $10^{-4}\%$ одержують методом зонного плавлення, кристалізацією або термолізом леткого моногерману:



який, у свою чергу, утворюється при розкладанні кислотами германідів – інтерметалічних сполук Германію з активними металами:

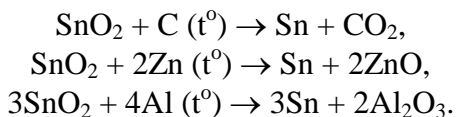


Найпростіша схема промислового відновлення свинцю ґрунтується на двох послідовних реакціях:



Рафінування (очищення) свинцю здійснюють електролітичним методом. Як електроліт застосовують розчин PbSiF_6 , роль розчинного анода виконує пластина технічного (забрудненого домішками) свинцю. Під час електролізу відбувається поступове розчинення свинцевої пластини-анода, при цьому домішки випадають на дно у вигляді нерозчинного шламу, а катіони Pb^{2+} прямують до катода і осаджуються на ньому, відновлюючись до чистого Pb (99,99%).

Добування олова, як правило, проводять у три етапи. На першому руду збагачують методом гравітаційної флотації чи магнітної сепарації, далі проводять обпалювання концентрату для видалення сірки і миш'яку, а потім оксид SnO₂ відновлюють в електropечач вугіллям, цинком чи алюмінієм:



Олово підвищеної чистоти для напівпровідників виробляють електрохімічним рафінуванням чи методом зонного плавлення.

V.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Метали цієї підгрупи сріблясто-білі, з низькими температурами плавлення (крім германію) (табл.2).

За фізичними властивостями олово і свинець є типовими металами, а германій більше походить на кремній. Твердість і крихкість елементів підгрупи Германію швидко зменшується у ряді Ge–Sn–Pb: германій дуже твердий і крихкий, свинець м'який і ковкий (тому легко прокатується у тонкі листи), а олово займає проміжне положення.

Крихкість германію при нагріванні зменшується, а при температурі вище 550°C він стає пластичним і легко піддається механічній обробці. Елементарний Ge має структуру алмазу. Під високими тисками германій може існувати у трьох поліморфних модифікаціях, які відрізняються кристалічними структурами, підвищеною густиною (до 6,0г/см³) і значною електропровідністю. Однак за звичайних умов ці модифікації нестійкі. Плавлення германію супроводжується збільшенням густини (на 5%) і електропровідності (приблизно у 15 разів).

Для олова теж характерне явище поліморфізму. За звичайних умов воно перебуває у β-модифікації (біле олово), стійке вище 13,2°C. Біле олово – це м'який пластичний метал з

тетрагональною елементарною коміркою в кристалічній решітці. При охолодженні біле олово перетворюється в α -модифікацію (сіре олово), що має кубічну кристалічну решітку. Фазовий поліморфний перехід β -Sn \rightarrow α -Sn супроводжується збільшенням питомого об'єму на 26%, тому густина металу різко зменшується, що призводить до розсіпання суцільного олова на сірий порошок. У давні часи таке розсіпання олов'яних предметів навіть називали «олов'яною чумою».

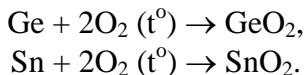
Завдяки великій відмінності у структурах α - і β -модифікацій існує велика різниця в їх електрофізичних показниках: β -Sn має звичайну електричну провідність, а α -Sn належить до напівпровідників, а при температурі 3,72K переходить у надпровідний стан

Свинець – важкий (густина 11,3г/см³), м'який, легкоплавкий ($T_{пл}=327^{\circ}\text{C}$), ковкий метал, легко ріжеться ножом. Для свинцю притаманна кристалічна структура, в якій кожний його атом оточений дванадцятьма сусідніми атомами Pb, віддаленням на 350 пм. На повітрі покривається оксидною плівкою, стійкою до хімічної дії. Але при її порушенні відкривається блискуча поверхня металу, яка досить швидко тьмяніє. Свинець має погану теплопровідність, тому він є найкращим поглиначем гамма-випромінювання.

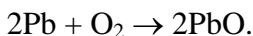
V.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Елементи Германій, Станум і Плюмбум утворюють сполуки з йонними, ковалентними та координаційними зв'язками. Тенденція до утворення ковалентних зв'язків зменшується від Германію до Плюмбуму. Здатність віддавати електрони у атомів цих елементів виражена слабше, ніж у атомів металів головних підгруп I–III-груп, тому металічні властивості у елементів підгрупи Германію послаблюються. В електрохімічному ряді напруг метали Sn і Pb розміщуються безпосередньо перед Гідрогеном, а Ge – відразу після нього, між Cu і Ag (табл.2).

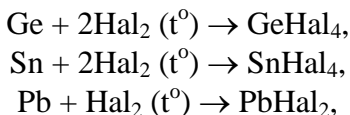
1. Взаємодія з неметалами. При кімнатній температурі германій і олово стійкі по відношенню до повітря та води. Така інертність пояснюється утворенням оксидної плівки на поверхні металу. Однак при температурі вище 150°C вони починають окиснюватися:



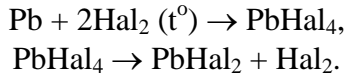
Насправді поряд із зазначеними продуктами окиснення металів – оксидами SnO_2 і GeO_2 – утворюється і невелика кількість оксидів двовалентних металів (SnO і GeO), які поступово переходять у ступінь окиснення +4 на відміну від Pb , для якого більш стійким є ступінь окиснення +2. Незважаючи на це, при взаємодії Pb з киснем утворюється нестехіометрична суміш сполук змінного складу: Pb_2O (нестехіометрична суміш $\text{Pb}\cdot\text{PbO}$), PbO , Pb_2O_3 ($\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$), Pb_3O_4 ($2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$), PbO_2 . Серед них в найбільшій кількості знаходиться Плюмбум (II) оксид:



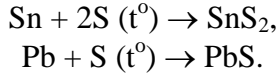
При нагріванні метали підгрупи Германію взаємодіють з більшістю неметалів, наприклад, з *галогенами* Hal_2 . Найлегше реакція проходить з F_2 і Cl_2 (за кімнатної температури), з Br_2 – при слабкому нагріванні, а з I_2 – при 700-800°C за наявності CO . Германій та Станум утворюють тетрагалогеніди, а Плюмбум, для якого стійкошою є валентність два, – дигалогеніди:



де Hal_2 – загальне позначення галогенів (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). Свинець також може утворювати нестійкі тетрагалогеніди PbHal_4 , які швидко розкладаються:

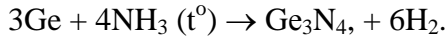


Реакція з сіркою відбувається при нагріванні:

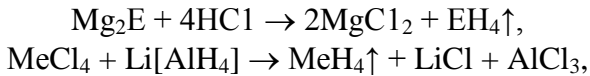


З германієм сірка енергійно реагує тільки при 900-1000°C з утворенням моно- чи (частіше) дисульфідів складу GeS і GeS₂ – білих твердих речовин. Аналогічні сполуки утворює Германій із Селеном і Телуром, які є добрими напівпровідниками.

З азотом безпосередньо метали підгрупи не взаємодіють, однак при дії амоніаку на германій при 700-800°C одержують нітрид:



Водень незначною мірою взаємодіє з германієм при 1000-1100°C з утворенням герміну (GeH)_x – малостійкої леткої речовини. Однак гідриди металів підгрупи Германію (GeH₂ – гермілен, GeH₄ – герман, SnH₄ – станан, PbH₄ – плюмбан) можна одержати при дії хлоридною кислотою на інтерметалічні сполуки цих елементів або за обмінною реакцією з алюмогідридом літію:



де буквами Me зашифровані символи металів Ge, Sn, Pb.

Гідриди Германію, Стануму і Плюмбуму – безбарвні отруйні гази. Вони дуже нестійкі, тому через деякий час самочинно розкладаються на чистий метал і водень навіть при температурі 0°C, наприклад:

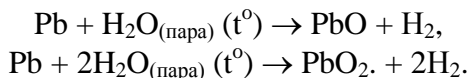


Таку здатність гідридів використовують для одержання відповідних металів найвищого ступеня чистоти.

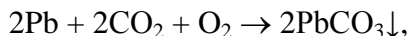
2. Відношення до води. З водою германій і олово за звичайних умов не реагують, а свинець окиснюється розчиненим у воді киснем:



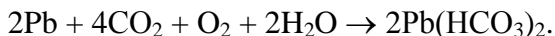
Однак за високих температур може відбуватися пряма взаємодія з водою: при дії на свинець гарячою водяною парою утворюються суміш оксидів і водень:



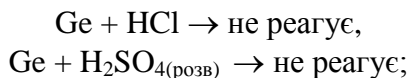
За наявності у воді вуглекислого газу частіше процес відбувається іншим шляхом. При малому вмісті CO_2 свинець вкривається захисною плівкою Плюмбум (II) карбонату:

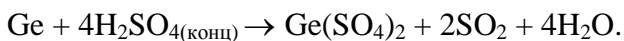


а при надлишку CO_2 відбувається процес корозії, і свинець переходить у розчинний Плюмбум (II) гідрокарбонат:

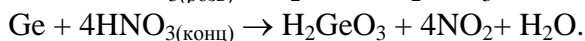
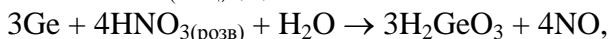
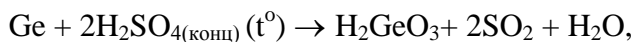


3. Взаємодія з кислотами. Метали підгрупи германію по-різному відносяться до дії кислот. Германій не розчиняється в кислотах, в яких окисником є Гідроген-іон H^+ (HCl , розведена H_2SO_4), проте взаємодіє з концентрованою сульфатною та нітратною кислотами, що виявляють сильні окиснювальні властивості за рахунок кислотного залишку:

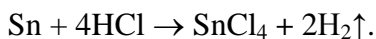




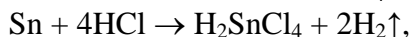
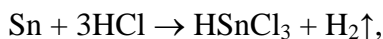
Найбільш імовірними продуктами взаємодії германію з концентрованими розчинами кислот H_2SO_4 і HNO_3 є германієва кислота H_2GeO_3 (її формулу часто записують у гідратній формі $\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Характер взаємодії олова з кислотами залежить від концентрації кислоти і температури. З концентрованою хлоридною кислотою реакція проходить повільно і прискорюється тільки при збільшенні її концентрації:



Можливі також утворення хлоролуїчних кислот складу HSnCl_3 , H_2SnCl_4 , а за наявності окисників – H_2SnCl_6 , наприклад:

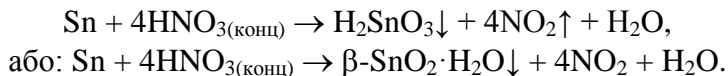


У розведеній сульфатній кислоті H_2SO_4 олово майже не розчиняється, а з концентрованою – взаємодіє повільно:

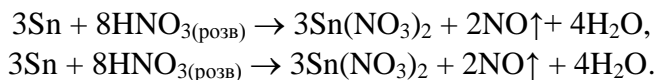


Склад продуктів взаємодії олова з нітратною кислотою HNO_3 залежить від концентрації кислоти. З концентрованою HNO_3 олово поводить себе як неметал: утворюється олов'яна

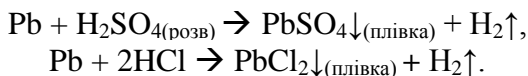
кислота H_2SnO_3 (точніше її склад відображає формула $\beta\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):



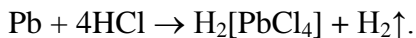
А при взаємодії з розведеною HNO_3 олово поводить себе вже як метал, оскільки внаслідок реакції утворюється сіль Стануму (II):



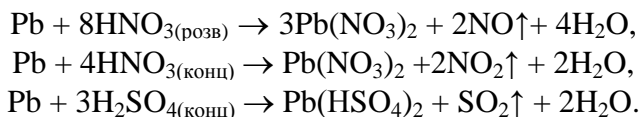
Відношення свинцю до кислот зумовлюється, по-перше, його невисокою хімічною активністю, а по-друге, – властивостями продукту, який при цьому утворюється. Так, свинець не витісняє H з кислот завдяки великій перенапрузі виділення H_2 на Pb . Крім того, якщо внаслідок реакції утворюються малорозчинні сульфати і хлориди, то взаємодія обмежується тільки поверхнею металу, яка покривається захисною плівкою, гальмує подальший перебіг реакції:



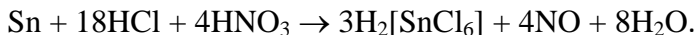
Однак концентрована хлоридна кислота при нагріванні дає зі свинцем розчинні комплекси:



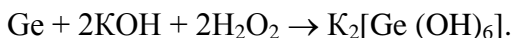
Якщо продукти взаємодії розчинні в окиснювальній кислоті (концентрована H_2SO_4 чи HNO_3), то реакція проходить легко, особливо при нагріванні:



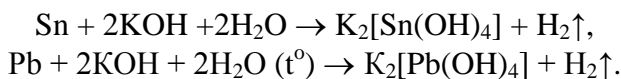
Найкращим розчинником для свинцю є нітратна кислота, а для германію та олова – «царська горілка»:



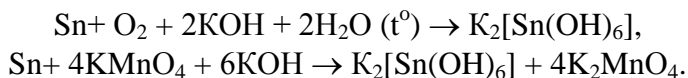
4. Відношення до лугів. Германій, для якого амфотерність майже не характерна, розчиняється у концентрованих лугах тільки за наявності окисників, наприклад, гідроген пероксиду:



Інші метали підгрупи Германію більшою чи меншою мірою виявляють амфотерність, тому концентровані розчини лугів при невеликому нагріванні розчиняють олово і свинець:



За наявності окисників метали окиснюються до ступеня окиснення +4, утворюючи гідросокомплекси, в яких координаційне число комплексоутворювача дорівнює 6, наприклад:



При сплавленні олова із сухими лугами утворюються станіти (солі олов'янистої, або станітної кислоти H_2SnO_2), а за наявності окисника – станати (солі олов'яної, або станатної кислоти H_2SnO_3):



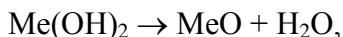
V.4. СПОЛУКИ МЕТАЛІВ IVA-ПІДГРУПИ

Метали IVA-підгрупи утворюють два типи оксидів: MeO і MeO₂, яким відповідають гідроксиди Me(OH)₂ і Me(OH)₄. Крім того, Плюмбум, як вже згадувалося, дає ще декілька змішаних оксидів, серед яких найважливішими є: Pb₂O₃ – сурик, або Плюмбум (II) метаплюмбат (IV) Pb^{II}Pb^{IV}O₃, сіль не виділеної у вільному стані метасвинцевої кислоти умовного складу H₂PbO₃; Pb₃O₄ – Плюмбум (II) ортоплюмбат (IV) Pb₂^{II}Pb^{IV}O₃, сіль не виділеної у вільному стані ортосвинцевої кислоти умовного складу H₄PbO₄.

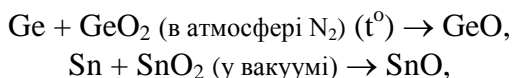
Оксиди та гідроксиди двовалентних металів підгрупи Германію майже нерозчинні у воді, за винятком GeO, який здатний незначно розчинятися, внаслідок чого в осад випадає дуже слабка германієва кислота H₂GeO₂ (її частіше відображають формулою гідрату GeO·nH₂O).

GeO – чорні кристали або темно-коричнева аморфна речовина, SnO – безбарвна сполука, PbO може існувати у двох модифікаціях: за низьких і звичайних температур – червоний α-PbO (відомий під назвою гльот), і за високих – жовтий β-PbO (який називається масикотом).

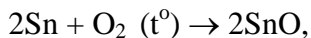
Отримують оксиди двовалентних металів GeO і SnO розкладанням відповідних гідроксидів

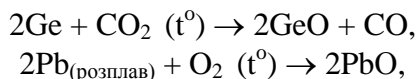


відновленням вищих оксидів чистими металами (обидва способи здійснюють в атмосфері азоту, інертних газів або у вакуумі):

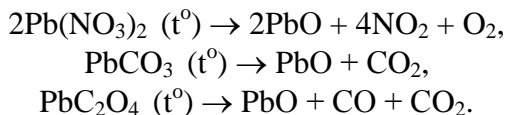


чи прямим окисненням металів:

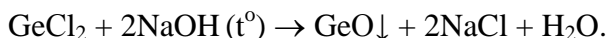




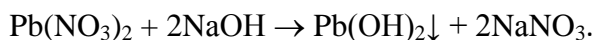
а оксид PbO – ще і розкладанням солей Плюмбум (II) – нітрату, карбонату, оксалату:



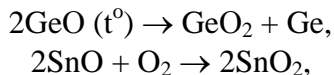
Крім того, оксид Германію (II) отримують ще при дії лугами на його хлоридну сіль:



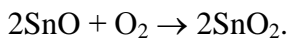
Гідроксиди загального складу $\text{Me}(\text{OH})_2$ одержують при реакції між солями відповідних металів з розчинами лугів, наприклад:



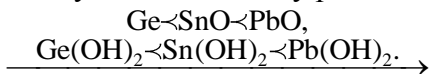
Стійкість оксидів двовалентних металів підгрупи Германію збільшується при переході від GeO до PbO, який є найстійкішим. При сильному нагріванні оксиди GeO і SnO здатні розкладатися за типом реакції диспропорціонування:



а при довгому зберіганні на повітрі Станум (II) оксид до того ж ще поступово окиснюється:

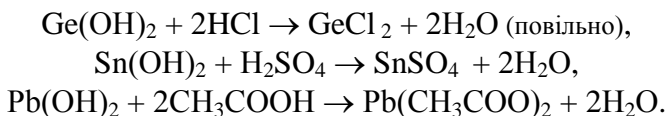
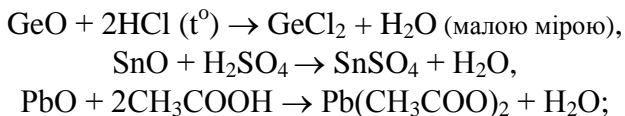


Оксиди і гідроксиди металів підгрупи Германію виявляють *амфотерність*, але основні властивості помітно переважають над кислотними, причому посилюються у рядах:



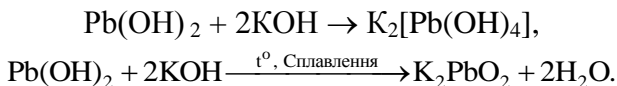
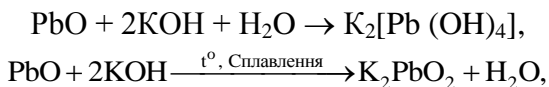
Основні властивості

Основні властивості полягають у взаємодії сполук MeO і Me(OH)₂ з кислотами з утворенням солей відповідних металів і кислот:



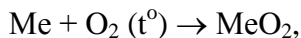
Слід пам'ятати, що GeO, у якого основні властивості найслабкіші, у кислотах розчиняється дуже погано – тривалий час і малою мірою, а PbO – навпаки, показує кращу розчинність у кислотах.

Протилежна складова амфотерності – *кислотні властивості*, тобто здатність розчинятися не тільки у кислотах, а і в лугах з утворенням комплексних солей:

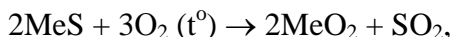


Гідроксиди складу Me(OH)₂ подібно до відповідних оксидів виявляють амфотерний характер, але основні властивості помітно переважають над кислотними, причому посилюються у ряді Ge(OH)₂–Sn(OH)₂–Pb(OH)₂.

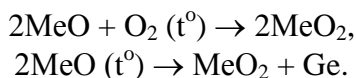
Оксиди та гідроксиди чотиривалентних металів підгрупи Германію. Всі диоксиди складу MeO_2 нерозчинні у воді, GeO_2 – білі, SnO_2 – безбарвні кристали, PbO_2 – чорно-коричнева речовина. Одержують їх синтезом із простих речовин:



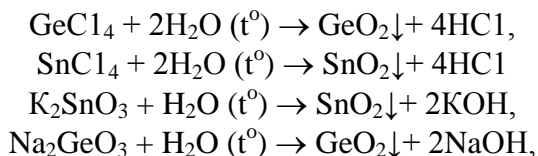
обпалюванням сульфідів:



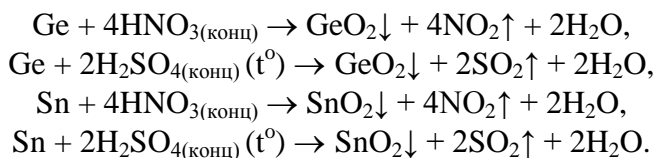
або окисненням чи диспропорціонуванням нижчих оксидів:



Оксиди GeO_2 і SnO_2 одержують ще при гідролізі тетрагалогенідів або германатів і станатів лужних металів:



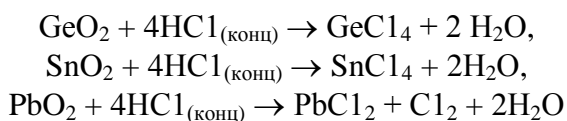
а також окисненням металів концентрованими нітратною чи сульфатною кислотами:



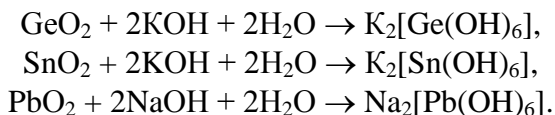
Промисловий спосіб добування PbO_2 полягає в обробці сурику нітратною кислотою і подальших стадіях промивання та висушення продукту під вакуумом:



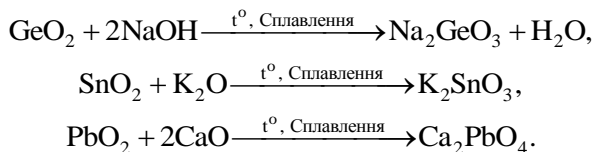
Оксиди і гідроксиди загального складу MeO_2 і $\text{Me}(\text{OH})_4$ виявляють амфотерний характер, однак кислотні властивості помітно переважають над основними. Тому вони практично не розчиняються в кислотах або розчиняються дуже важко, при цьому Плюмбум (IV) оксид, для якого стійкішим є ступінь окиснення +2, при розчиненні у неокислювальних концентрованих кислотах майже завжди одночасно піддається відновленню:



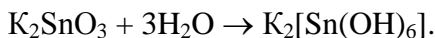
і значно легше взаємодіє з лугами, виявляючи типові кислотні властивості. Внаслідок таких реакцій утворюються солі – комплексні гідроксогерманати, гідроксостанати, гідроксоплюмбати, в яких комплексоутворювачем є атом відповідного металу (+4), наприклад:



Але при сплавленні діоксидів з лугами чи з активними основними оксидами замість комплексних солей утворюються середні *мета*- чи *ортосолі*:

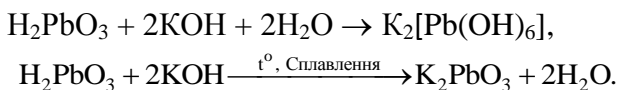


Розчинення таких середніх солей в обмеженій кількості води призводить до гідроксокомплексів, наприклад:

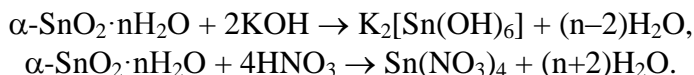


Зрозуміло, що подібно до оксидів MeO_2 гідроксиди складу $\text{Me}(\text{OH})_4$, незважаючи на амфотерність, виявляють *переважно кислотні властивості* – саме тому їх називають кислотами: германієва, олов'яна (станатна) і свинцева (плюмбатна). Ці кислоти можуть існувати у двох модифікаціях: *метаформа* (її склад виражають формулою H_2MeO_3 або $\text{MeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і *ортоформа* (H_4MeO_4 або $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), наприклад: H_2GeO_3 і H_4GeO_4 – відповідно метагерманієва і ортогерманієва кислоти.

У ряді гідроксидів-кислот H_2GeO_3 – H_2SnO_3 – H_2PbO_3 кислотні властивості зменшуються від германієвої до свинцевої, однак усі вони або розчиняються у лугах, або сплавлюються як з ними, так і з основними оксидами:



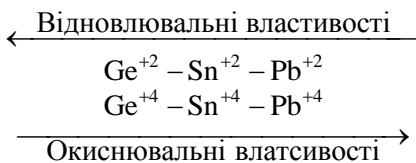
Встановлено, що досить висока реакційна здатність виявляється, як правило, тільки у свіжовиготовлених кислот, утворених металами підгрупи Германію у вищих ступенях окиснення. Наприклад, свіжоосаджена олов'яна кислота, яку позначають $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, добре розчиняється у кислотах і лугах:



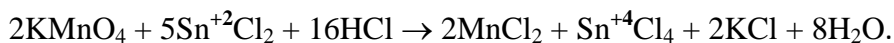
Але при тривалому зберіганні α -олов'яна кислота поступово перетворюється у β -олов'яну, яка відрізняється великою хімічною інертністю, тому з кислотами і лугами практично не взаємодіє.

Окисно-відновні властивості сполук Германію, Стануму і Плюмбуму підлягають звичайній залежності: при збільшенні ступеня окиснення елемента відновні властивості зменшуються, а окиснювальні – зростають. Отже, сполуки, в яких ступінь окиснення цих металів дорівнює +2, виявлятимуть відновні властивості, а зі ступенем окиснення +4 – навпаки,

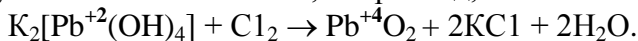
окиснювальні. Серед однотипних сполук відновні властивості зменшуються у ряді $\text{Ge}^{+2}-\text{Sn}^{+2}-\text{Pb}^{+2}$, а окиснювальні, навпаки, – зростають у ряді $\text{Ge}^{+4}-\text{Sn}^{+4}-\text{Pb}^{+4}$:



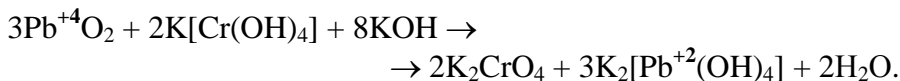
Зрозуміло, що сполуки Германію (II) і Стануму (II) мають підвищену відновальну здатність, у зв'язку з чим солі Sn (II) часто використовуються як відновники, наприклад:



Для Плюмбуму найстійкішим є ступінь окиснення +2, тому відновлювальні властивості катіона Pb^{2+} можна помітити тільки при дії дуже сильних окисників, наприклад, активних галогенів:



Сполуки, що містять Pb^{+4} , навпаки, належать до сильних окисників:



V.5. ЗАСТОСУВАННЯ

Для сучасної техніки метали підгрупи Германію та їх сплави мають велике значення.

Основну масу германію застосовують як напівпровідник для виготовлення електронних приладів (діоди, транзистори), лінз у інфрачервоних приладах, детекторів йонізуючого випромінювання в радіоелектроніці та електротехніці, в ядерній техніці, приладобудуванні, машинобудуванні та металургії. Оксид германію GeO_2 використовують для виготовлення прозорого і сильно заломлюючого оптичного скла.

Олово входить до складу багатьох сплавів (бронза, бабіти), завдяки стійкості по відношенню до повітря та води

використовуються для нанесення захисних покриттів на інші метали (лудіння), одержання білої жерсті (консервна промисловість) і фольги при прокатуванні у тонкі листи (станіоль). Дисульфід складу SnS_2 використовують замість позолоти як «сусальне золото», SnO – як каталізатор, чорний пігмент при виготовленні скла, відновник у металургії, SnO_2 – як білий пігмент при виготовленні скла, і кераміці, у вигляді порошків – при виробництві прозорих, електропровідних і тепловідбиваючих матеріалів і жаростійких емалей та глазурей; тонкі плівки SnO_2 , нанесені на скляні підкладки, використовують як антильодові покриття у літаках, теплоізолюючих вікнах і прозорих провідних покриттів в електронних приладах.

Свинець у великій кількості витрачається на виготовлення акумуляторів, хімічної апаратури, стійкої в агресивних газах і рідинах, оболонки електричних кабелів, компонентів друкарських і антифрикційних сплавів, напівпровідникових матеріалів.

Свинець чудово поглинає γ -випромінювання і рентгенівські промені, тому його використовують для захисту людини від дії шкідливого випромінювання: з нього виготовляють свинцеві екрани, обладнання для рентгенівських кабінетів; у свинцевих контейнерах зберігають і перевозять радіоактивні препарати.

Оксид свинцю (II) PbO застосовують при виробництві сурику, свинцевого скла (оптичне скло і кристаль з високими показниками заломлення), при розпису скла і фарфору, при виготовленні оліф і світлочутливого матеріалу у відіконах.

Сурик Pb_3O_4 і солі Pb(II) використовуються для виробництва фарб і пігментів: Плюмбум (II) хромат PbCrO_4 – жовтий крон, Плюмбум (II) карбонат PbCO_3 – свинцеві білила. Тетраетилсвинець – антидетонатор. У медицині, незважаючи на токсичність, обмежено застосовується Плюмбум (II) ацетат – «свинцева вода» $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ для виведення синців.

Чорно-коричневий PbO_2 використовують у свинцевих акумуляторах як окисник, у гальванічних елементах, для покриття електродів при проведенні електролізних процесів.

У.6. БІОЛОГІЧНА РОЛЬ, ТОКСИЧНІСТЬ

Середній вміст сполук підгрупи Германію у живих організмах невеликий – порядку $10^{-6}\%$, але деякими рослинами вони засвоюються досить сильно, наприклад, вміст сполук Плюмбуму може доходити до 3%.

Сполуки Германію малотоксичні і навіть здатні посилювати процеси кровотворення в кістковому мозку.

Відомості про біологічну роль олова суперечливі. Олово потрапляє в організм людини з кислими продуктами з жерстяних банок, покритих шаром олова. У кислому середовищі олово розчиняється і у вигляді солі надходить у кров. Для людини олово має особливу загрозу у паруватому стані, у вигляді аерозольних частинок і дрібнодисперсного пилу, під дією яких може розвинутися станоз, – ураження легенів. Особливо токсичними є стануморганічні сполуки.

Усі сполуки Плюмбуму (II) отруйні – особливо це стосується розчинних солей та плюмбуморганічних сполук, наприклад, високу токсичність має тетраметил- і тетраетил-свинець.

Рослини поглинають свинець із ґрунту, води і повітря, а тварини – через дихальні шляхи, меншою мірою – через шлунковий тракт з їжею і водою та через шкіру. Людина щодоби поглинає до 100 мкг свинцю. Сполуки Плюмбуму накопичуються у кістках, печінці, волоссі, нирках, викликаючи їх руйнування.

Свинець та сполуки Плюмбуму належать до отрут, що діють на нервово-судинну систему і безпосередньо на кров. Всмоктуючись у шлунково-кишковому тракті або у дихальних шляхах, катіони Pb^{2+} утворюють міцні комплекси з біолігандами.

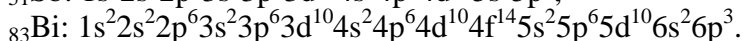
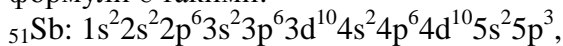
VI МЕТАЛИ VA-ПІДГРУПИ. СУРМА І БІСМУТ

Sb	51
Стибій	5
121,75	18
5s ² 5p ³	18
	3
	2

Bi	83
Бісмут	5
208,980	18
6s ² 6p ³	32
	18
	3
	2

Серед елементів головної підгрупи V групи періодичної системи до металів належать Стибій Sb і Бісмут Bi. Стибій інколи називають ще Антимомом (від арабського *квітка*), а просту речовину Sb – сурмою. Щодо Бісмуту, то для нього іноді застосовують стару назву вісмут.

Атоми Стибію та Бісмуту на зовнішньому енергетичному рівні містять по п'ять електронів, а на передостанньому – по вісімнадцять. Конфігурація валентного шару описується загальною електронною формулою ns^2np^3 (де n – номер періоду, в якому розміщується елемент), а індивідуальні електронні формули є такими:



В основному стані атоми Sb і Bi мають на зовнішньому шарі по три неспарених p-електрони, що зумовлює валентність III. При поглинанні енергії атоми переходять у збуджений стан: відбувається розпаровування неподіленої s-електронної пари і один з s-електронів переходить на d-підрівень ($ns^1np^3(n-1)d^1$). Тобто у збудженому стані всі п'ять валентних електронів стають неспареними, тому характерною валентністю для металів Sb і Bi може бути не тільки III, але й V.

У сполуках атоми Sb і Bi здатні перебувати у ступенях окиснення -3 (малостійкий), $+3$ і $+5$. При цьому зберігається звичайна залежність для атомів електронних аналогів: зі збільшенням порядкового номера більш стійким стає менший ступінь окиснення, тому для Стибію рівною мірою характерні ступені окиснення $+3$ і $+5$, а для Бісмуту стійкішим є ступінь

окиснення +3. При переході від Sb до Bi атомний радіус збільшується, тому і металічні властивості посилюються.

Таблиця 3 – Характеристика властивостей металів сурми Sb і вісмуту Bi

Властивість	Елемент	
	Sb	Bi
<i>Конфігурація валентних підрівнів</i>	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
<i>Потенціали йонізації I, кДж/моль</i>	834	703
<i>Електронегативність</i>	1,9	1,9
<i>Радіус атома, пм</i>	161	182
<i>Радіус ковалентний Me^{4+}, пм</i>	145	155
<i>Ступені окиснення</i>	+3,+5	+3,+5
<i>Густина, г/см³</i>	6,69	9,79
<i>Температура плавлення, °C</i>	630	271
<i>Температура кипіння, °C</i>	1640	1560
<i>Стандартний електродний потенціал Me^{3+}/Me, В</i>	+0,20	+0,226

Історична довідка. Сурма відома з глибокої давнини. В країнах Сходу вона використовувалася приблизно за 3000 років до н.е. для виготовлення посуду. У Стародавньому Єгипті в 19-му ст. до н.е. порошок сурм'яного блиску (природний Sb_2S_3) застосовувався для фарбування брів. У Стародавній Греції він був відомий як *stími i stíbi* (назви косметичних і фармацевтичних засобів для гримування та лікування очей), звідси і пішла латинська *stibium*. Пізніше з'явилася ще одна назва – *антимоній*, походження якої трактують по-різному: від арабського *квітка* (оскільки природний Sb_2S_3 утворює зрощення кристалів у формі квітки) чи від грецького *anti-monium* – супротивник самотинності та відокремлення, щоб підкреслити знаходження природної сурми сумісно з іншими елементами. Слов'янська назва – сурма – походить від турецького *sürme* (його первинний зміст – грим, мазь, притирання), яким спочатку позначався

порошок свинцевого блиску PbS для фарбування брів, а потім – розтертий Sb₂S₃.

Детальний опис властивостей і способів одержання сурми та її сполук належить до 1604 р. і приписується монаху-алхіміку Валентину (Німеччина), однак це не є історично доведеним фактом.

Бісмут відомий з XVст., однак його довго вважали різновидами олова, свинцю чи сурми. Перші відомості про власне вісмут, його одержання і переробку зустрічаються в працях видатного металурга і мінералога середньовіччя Г.Агріколи (1529 р), а сучасний символ (Bi) введений у хімічну номенклатуру тільки у 1819 р. Берцеліусом. Походження назви елемента Bi трактують по-різному. Більшість дослідників схильні вважати його похідним від давньогерманського поняття *білий метал, біла маса*.

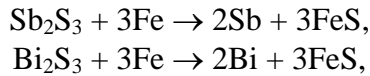
Знаходження в природі. У земній корі сурми і бісмуту небагато – усього 2-5 10⁻⁵%. Проте вони входять до складу близько ста мінералів, найпоширеніші з яких - сурм'яний блиск, або антимоніт (> 70% Sb).

Бісмут – рідкий розсіяний елемент, його вміст у земній корі становить 9·10⁻⁷% (71-ше місце серед усіх природних елементів). У рудах він знаходиться у вигляді власних мінералів або у домішкових кількостях у рудах інших металів – цинкових, мідних, олов'яних. Серед найважливіших мінералів слід зазначити *бісмутин*, або бісмутувий блиск Bi₂S₃ (81,3% Bi), *козаліт* Pb₂Bi₂S₅ (42% Bi), *бісмут* Bi₂O₃(89,7% Bi), тетрадиміт Bi₂Te₂S (56,3—59,3 % Bi), *бісмутит* Bi₂CO₃(OH)₄ (88,5—91,5 % Bi), витіхеніт Cu₃BiS₃, *галенобісмутит* PbBi₂S₄, *айкінит* CuPbBiS₃.

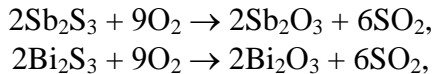
Надзвичайно рідко знаходять бісмут навіть у самородному стані. Це пояснюється досить великим значенням стандартного електродного потенціалу ($\varphi^0(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = +0,226\text{В}$), завдяки чому йони Bi³⁺ порівняно легко відновлюються до Bi⁰ і можуть існувати в наколишньому середовищі у вигляді нейтральних атомів, не окиснюючись.

VI.1 МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

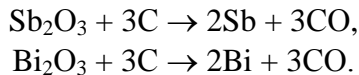
Для застосування як сурми, так і бісмуту велике значення має ступінь очищення продукту, тому їх виробництво відбувається постадійно. Спочатку отримують чорнові Sb або Bi з рудного концентрату за допомогою відновників – заліза у випадку сульфідних руд, або вугілля, якщо мають справу з концентратом, в якому метал перебуває в оксидній формі, наприклад:



Інколи, залежно від особливостей технологічного режиму, вихідну руду попередньо обпалюють:



а вже потім відновлюють метал з одержаного на цьому етапі оксиду залізом чи вугіллям:



Але одержані у такий спосіб чорнові (тобто забруднені) Sb і Bi містять багато домішок (Fe, Cu, As, S – до 10-15%), тому їх піддають додатковому очищенню методом електролітичного рафінування. У рафінованих металів кількість домішок не перебільшує 0,5-0,8%, але і такий ступінь чистоти не може задовольнити споживачів, оскільки для виготовлення, наприклад, напівпровідникової техніки ступінь чистоти повинен становити для Sb 99,999%, а для Bi – 99,9-99,98%. Остаточне очищення проводять методом зонної плавки.

VI.2 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Проста речовина сурма – метал (або напівметал) грубозернистої будови, сріблясто-білого кольору із синім відтінком і металічним блиском. Синій відтінок на металі може мати різну інтенсивність, що залежить від вмісту домішок. При різних тисках сурма утворює чотири кристалічні алотропні модифікації. Крім того, існують ще три аморфні модифікації (вибухова, чорна і жовта). На відміну від більшості інших металів сурма при застиганні здатна розширюватися в об'ємі, вона дуже крихка – легко розтирається до порошкоподібного стану навіть у фарфоровій ступці. Значно гірше проводить електрику і тепло, ніж інші метали: наприклад, електропровідність сурми становить усього 3,76% від електропровідності срібла. Розплавлена сурма розчиняє майже всі метали.

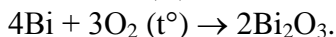
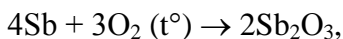
Бісмут – м'який, важкий (густина $9,8\text{г/см}^3$) метал сріблястого кольору з рожевуватим відтінком і типовим металічним блиском. Бісмут належить до групи найлегкоплавкіших металів ($T_{\text{плавл}} 271^\circ\text{C}$), причому при переході в рідкий стан він значно зменшується в об'ємі подібно до льоду і сурми, а при твердінні – навпаки – помітно розширюється (на 3,32% об'єму при 271°C). тобто твердий бісмут більш легкий, ніж рідкий. Він крихкий, легко розтирається у порошок. Для Ві характерна низька теплопровідність (гірше нього тепло проводить тільки ртуть). Бісмут найсильніший діаманетик серед металів. У періодичній системі Ві – останній стабільний (нерадіоактивний) елемент. Правда, існують відомості, що ^{209}Vi має слабку радіоактивність, але період його напіврозпаду настільки великий (близько 10^{17} років), що цей нуклід теж можна віднести до стабільних.

VI.3 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ СУРМИ І БІСМУТУ

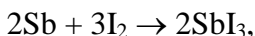
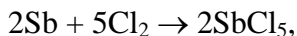
За хімічною природою сурма має проміжні властивості між металічними і неметалічними, а бісмут є металом. Обидва елементи виявляють яскраво виражену тенденцію до утворення позитивних йонів у кислому середовищі. Відновлювальна здатність у них набагато слабкіша порівняно з металами IVA-підгрупи.

У сухому повітрі при кімнатній температурі металічна сурма і бісмут не окиснюються, але у вологій атмосфері бісмут повільно покривається оксидною плівкою.

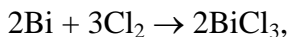
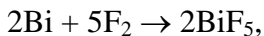
При температурі плавлення сурма згоряє, те саме трапляється і з бісмутом при 1000°:



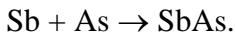
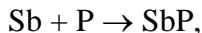
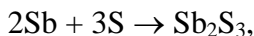
З фтором і хлором порошок сурми взаємодіє із спалахом, окиснюючись до п'ятивалентного стану, з менш активними галогенами – бромом і йодом – до тривалентного:



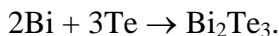
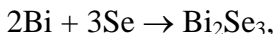
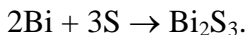
у той час як бісмут здатний утворювати пентагалогенід складу BiHal_5 тільки з F_2 , а з іншими галогенами дає тригалогеніди BiHal_3 або якщо реакція проходить за наявності кисню, – оксигалогеніди BiOHal (де $\text{Hal} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



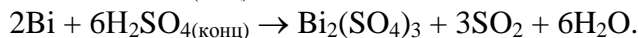
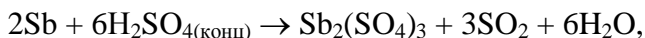
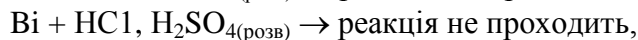
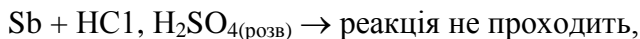
Із сіркою, фосфором, миш'яком сурма сполучається при сплавленні з утворенням сульфідів, фосфідів і арсенідів відповідно:



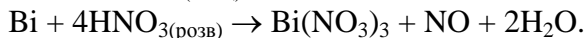
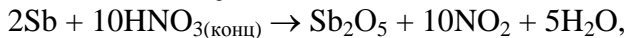
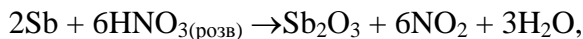
А при сплавленні бісмуту з сіркою одержують сульфід з високими напівпровідниковими і термоелектричними властивостями. Подібні сполуки – селенід і телурид – утворюються і при сплавленні Ві з селеном і телуром:



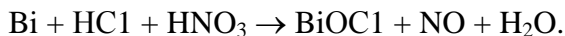
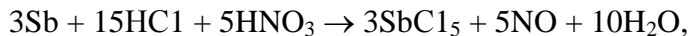
У хлоридній та розведеної сульфатній кислотах сурма і бісмут не розчиняються, а при нагріванні з концентрованою H_2SO_4 – дають сульфати:



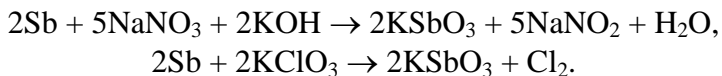
При нагріванні Sb і Bi розчиняються в нітратній кислоті, причому склад продуктів реакції залежить від концентрації HNO_3 :



І сурма, і бісмут добре розчиняються у царській горілці:



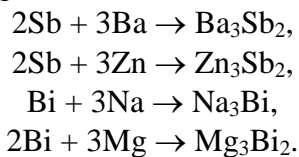
При нагріванні порошку сурми з нітратами і хлоратами лужних металів утворюються солі сурмяної кислоти. Реакція супроводжується спалахом:



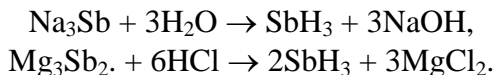
VI.4 СПОЛУКИ СТИБІЮ ТА БІСМУТУ

У сполуках, як вже зазначалося, Sb і Bi виявляють ступені окиснення -3 , $+3$, $+5$, останні дві є найбільш стійкими. Однак у газовій фазі були знайдені оксиди Стибію та Бісмуту зі ступенями окиснення $+2$ і $+4$.

Сполуки Sb і Bi зі ступенем окиснення -3 . Стибій та Бісмут виявляють ступінь окиснення -3 у бінарних сполуках – антимонідах і бісмутидах відповідно, які одержують при розчиненні металів у розплавах Sb і Bi, наприклад:

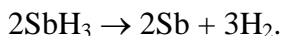


Інтерметалічні сполуки Стибію та Бісмуту – це кристалічні речовини з металічним блиском, сріблясто-білого чи сірого кольору і відносно високими температурами плавлення. Вони мають металічну чи напівпровідникову провідність, а деякі з них за низьких температур – ще і надпровідність. Антимоніди лужних і лужноземельних металів хімічно активні, легко гідролізуються водою і розведеною хлоридною кислотою (у той час як інші інтерметаліди Стибію розчиняються тільки у царській горілці), наприклад:

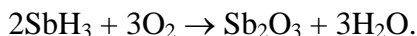


Внаслідок реакції гідролітичного розщеплення антимоїдів лужних металів виділяється газ –гідрогенвмісна бінарна сполука стибін SbH_3 . Аналогічна сполука утворюється і бісмутом – бісмутин BiH_3 . Сتيبін і бісмутин – аналоги амоніаку NH_3 . Зрозуміло, що у межах VA-підгрупи при переході від N до Sb і Bi неметалічні властивості зменшуються, зростає атомний радіус елементів, подовжується довжина зв'язку E–H, тому стійкість сполук у ряді $\text{NH}_3\text{--PH}_3\text{--AsH}_3\text{--SbH}_3\text{--BiH}_3$ помітно послаблюється.

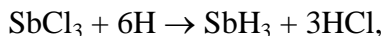
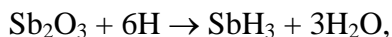
Сتيبін SbH_3 – легкозаймистий отруйний газ з неприємним запахом, дуже нестійкий: вже при кімнатній температурі він починає повільно розкладатися, а при 200 С руйнується майже миттєво:



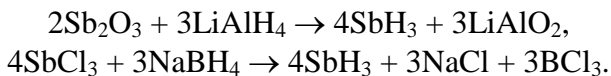
Сتيبін – сильний відновник, тому легко окиснюється киснем і навіть повітрям:



Крім гідролізу антимоїдів, стибін одержують при відновленні оксиду чи хлориду Сتيبію (III) або атомарним воднем:

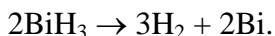


або гідрид-аніоном H^- , що входить до складу, наприклад, Літій алюмогідриду чи Натрій тетрагідридоборану:

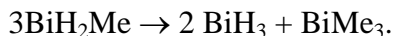


Подібно до Сتيبію і Бісмут утворює сполуку з Гідрогеном – газ бісмутин BiH_3 , який відрізняється ще меншою

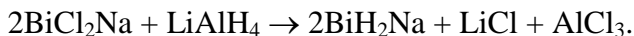
стійкістю порівняно із SbH_3 , він розкладається на бісмут і водень вже при 0 C :



Зважаючи на велику нестійкість BiH_3 , його неможливо отримати за тими самими способами, що і стибін. Тому для його одержання використовують перегрупуванням металобісмутину BiH_2Me :



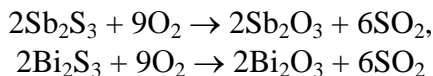
У свою чергу BiH_2Me , термічна нестійкість якого дещо краща, відновлюють із складної сполуки – металобісмут хлориду BiCl_2Me за допомогою Літій алюмогідриду, наприклад:



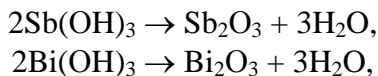
Оксиди і гідроксиди Sb (III) і Bi (III). Найбільш стійкими сполуками Sb і Bi є сполуки, де ці елементи виявляють валентність III.

Оксиди Стибію (III) і Бісмуту (III) – кристалічні нерозчинні у воді речовини, Sb_2O_3 утворює безбарвні прозорі кристали, а Bi_2O_3 – яскраво жовті чи оранжеві.

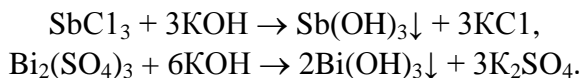
Одержують їх при обпалюванні сульфідних руд:



і при висушуванні відповідних гідроксидів

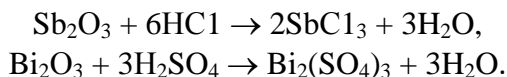


які утворюються у вигляді білих аморфних осадів при взаємодії солей з лугами:

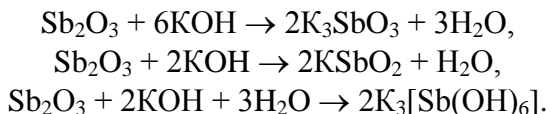


У ряду Sb_2O_3 – Bi_2O_3 відбувається посилення основних властивостей: для Sb_2O_3 притаманний амфотерний характер з деяким превалюванням основних властивостей, у той час як Bi_2O_3 виявляє фактично тільки основні властивості.

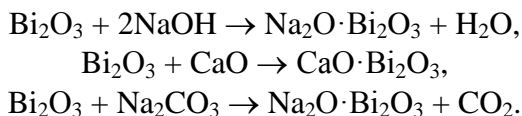
Обидва оксиди розчиняються у кислотах, підтверджуючи наявність основних властивостей:



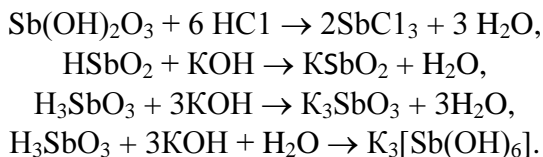
Кислотні властивості Sb_2O_3 виявляються при обробці його розчинами лугів, внаслідок чого утворюються антимоніти – солі дуже слабкої *ортосурмянистої* H_3SbO_3 чи *метасурмянистої* HSbO_2 ($K_{\text{дис}} \sim 10^{-11}$) кислоти, що можуть існувати також і у формі гідроксокомплексів:



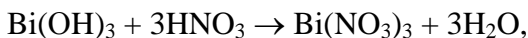
Надзвичайно слабкі кислотні властивості Bi_2O_3 можна спостерігати при сплавленні з твердими лугами, оксидами і карбонатами лужних металів (при 450 – 550°C), внаслідок чого утворюються солеподібні складні оксиди:



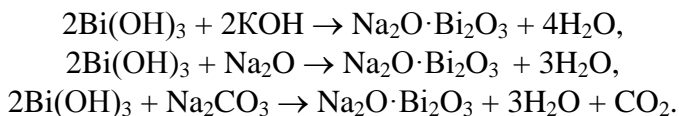
Посилення основних властивостей відбувається також і при переході від $\text{Sb}(\text{OH})_3$ до $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Стибій (III) гідроксид, як вже згадувалося, у кислих розчинах існує у формі *мета-* (HSbO_2) чи *ортосурмянистої* кислоти (H_3SbO_3), тому показує слабку амфотерність і здатність взаємодіяти як з лугами, так і з кислотами:



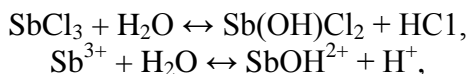
Бісмут гідроксид (III) виявляє практично лише основні властивості:



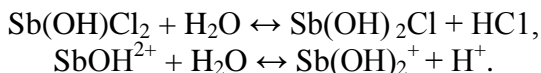
однак подібно до оксиду Bi_2O_3 при сплавленні з лугами, основними оксидами і карбонатами лужних металів утворює складні солеподібні оксиди:



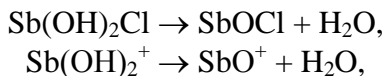
Соли Sb (III) і Bi (III). Солі тривалентних Sb і Bi піддаються гідролізу з утворенням важкорозчинних основних солей, тому катіони Sb^{3+} і Bi^{3+} існують тільки в сильно кислих розчинах. Гідроліз, як правило, відбувається за двома ступенями. За першим ступенем утворюється основна сіль – гідроксистибій (III) хлорид:



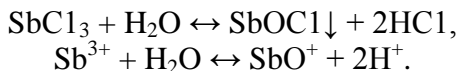
а за другим – дигідроксостибій (III) хлорид:



Основна сіль є нестійкою і швидко розкладається з відщепленням молекули води:

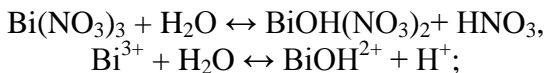


тому сумарне рівняння реакції гідролізу звичайно записують так:

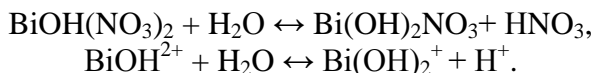


Солі Бісмуту (III) теж піддаються гідролізу подібним чином, наприклад:

Перший ступінь



Другий ступінь



Оксиди і гідроксиди Sb (V) і Bi (V). Найвищий ступінь окиснення (+5) більш характерний для сурми, а для Бісмуту (+5) сполуки з таким ступенем окиснення нестійкі.

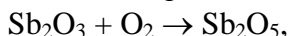
Пентаоксиди Стибію та Бісмуту – кристалічні речовини, Sb_2O_5 – жовтого, а Bi_2O_5 – темнокоричного кольору. Вони характеризуються слабкими кислотними властивостями, які зменшуються при переході від Sb_2O_5 до Bi_2O_5 . Стибій (V) оксид, або сурм'яний ангідрид, помірно розчиняється у воді з утворенням гідроксиду – слабкої сурм'яної кислоти у гідроксоформі $\text{H}[\text{Sb(OH)}_6]$. Оксиду Sb_2O_5 відповідають дві

слабкі антимонатні кислоти: *метасурмяна* HSbO_3 і *ортосурмяна* H_3SbO_4 . Однак при спробі виділити їх у вільному вигляді утворюється гель зі змінним вмістом води, склад якого відображають формулою $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (найчастіше – при кількісному співвідношенні $x:y=1:4$). А при триваловому висушуванні отримують осад метасурмяної кислоти:

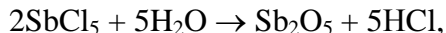


Бісмут (V) гідроксид, або бісмUTOва кислота, яка відповідає оксиду Bi_2O_5 , у вільному вигляді теж не виділена, хоча її солі – бісмутати – існують, наприклад: Калій бісмутат KbiO_3 .

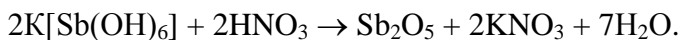
Одержують оксиди Sb_2O_5 при окисненні Sb_2O_3 киснем під тиском у декілька десятків МПа при $700\text{-}900^\circ\text{C}$:



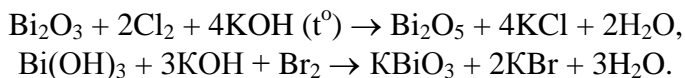
або гідролізом Стибій пентагалогенідів:



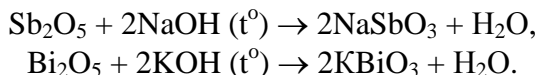
чи дією нітратної кислоти на розчин $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



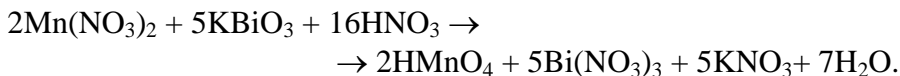
Оксид Bi_2O_5 отримують при окисненні оксидів і гідроксидів тривалентного бісмуту, наприклад:



Кислотні властивості пентаоксидів Стибію та Бісмуту виявляються при розчиненні у лугах, внаслідок чого утворюються солі – антимонати і бісмутати:



Оскільки сполуки Бісмуту в найвищому ступені окиснення є нестійкими, для них притаманні сильні окиснювальні властивості, наприклад:



VI.5 ЗАСТОСУВАННЯ

Сурму у чистому вигляді використовують рідко через її підвищену крихкість. Проте сурма збільшує твердість інших металів (олова, свинцю) та не окиснюється у звичайних умовах, металурги нерідко включають її до складу різних сплавів на свинцевій, олов'яній, мідній основах (бабітів, припоїв, сплавів для лиття під тиском, гарту – друкарського сплаву тощо).

Крім того, сурму додають до германію для посилення його напівпровідникових властивостей. Інтерметалічні сполуки Стибію з Алюмінієм, Галієм, Індієм теж мають напівпровідникові властивості.

Стибій (III) оксид надає різним матеріалам жаростійкості, тому Sb_2O_3 використовують у таких напрямках: для виготовлення вогнетривких фарб і тканин, сірників і піротехніки; для добування Sb надвисокої чистоти; як компонент оптичного скла і емалей, наповнювач термостійких пластмас; як пігмент для барвників.

Оксид Sb_2O_5 входить до складу люмінофорів, люмінесцентних ламп, застосовується для виготовлення каталізаторів, йонообмінників і напівпровідників з галієм, індієм та ін.

Бісмут застосовується в металургії для виплавлення легкоплавких сплавів (наприклад, відомий сплав Вуда з температурою плавлення 70 С) і напівпровідникових матеріалів (Bi_2Te_3), з яких виробляють термоелектрогенератори. Дрот із бісмуту (бісмутова спіраль) використовується в приладах для вимірювання напруженості магнітного поля, а рідкий бісмут – як теплоносій і охолоджувальний агент в ядерних реакторах.

Тільки берилію (з усіх металів) поступається бісмут за здатністю розсіювати теплові нейтрони, майже не поглинаючи їх при цьому. В ядерній технології з бісмуту отримують полоній – радіоактивний елемент.

Оксид бісмуту у суміші з графітом і свинцем використовується як позитивний електрод при виготовленні літєвих і бісмуту-магнієвих акумуляторів.

Оксид вісмуту (III) Bi_2O_3 широко використовують у фармацевтичній промисловості (основа багатьох антисептичних засобів і ліків при шлунково-кишкових захворюваннях), у силікатній промисловості (добавку, що знижує температуру плавлення суміші речовин, з яких виплавляють скло, порцеляну, емалі). Солі бісмуту знаходять застосування в галузях, дуже далеких одна від одної. Це, наприклад, виробництво перламутрової губної помади і виробництво фарб для дорожніх знаків, які «спалахують» в променях автомобільних фар.

VI.6 БІОЛОГІЧНА РОЛЬ, ТОКСИЧНІСТЬ

Стибій та Бісмут – це мікроелементи, роль яких в організмі до кінця не з'ясована. Водорозчинні сполуки Стибію (наприклад, стибін SbH_3 , який сполучається з гемоглобіном і руйнує кров'яні клітини) виявляють токсичну дію на організм людини подібно до сполук Арсену. Всі розчинні сполуки Бісмуту також сильно токсичні, особливо при дії через дихальні шляхи чи шкіру, але при потраплянні в травний тракт їх токсичність слабшає. Це пов'язано з тим, що солі Sb (III) і Bi (III) у травному тракті піддаються гідролізу з утворенням нерозчинних продуктів, які не всмоктуються через стінки шлунково-кишкового тракту. На цьому базується застосування лікарських препаратів на основі Стибію та Бісмуту.