

О.П. Чигвінцева, А.В. Шокар, І.В. Рула

*Хімія біогенних елементів.
Частина I. Біометали і біонеметали*

*Дніпро,
“Середняк П.К.”
2020*

УДК 546 + 577.1(075.3)

Ч 58

Рекомендовано до друку вченою радою Дніпровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 6 від 04.06.2020 р.)

Рецензенти:

В.Ф. Варгалюк, доктор хімічних наук, професор
(Дніпровський національний університет ім. О.Гончара)

І.І. Ярчук, доктор с.-г. наук, професор
(Дніпровський державний аграрно-економічний університет).

Ч 58 Чигвінцева О.П. Хімія біогенних елементів. Ч. I. Біометали і біонеметали: навч. посібник – О.П. Чигвінцева, А.В. Токар, І.В. Рула. – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2020. – 196 с.

Навчальний посібник містить загальні теоретичні положення з важливих розділів хімії елементів курсів біонеорганічної і неорганічної хімії. Дванадцять розділів висвітлюють хімію сполук і біологічну роль десяти біометалів і двох біонеметалів, подаючи основні відомості щодо вказаних елементів-органогенів: поширеність у природі, способи одержання, властивості і біологічне значення для рослинництва і тваринництва, застосування в агрономії і ветеринарній практиці. У кінці кожного розділу наведені запитання для самоконтролю та тестові завдання, в кінці розміщені Додатки у вигляді таблиць.

Навчальний посібник відповідає типовій програмі з хімії та біонеорганічної і органічної хімії та призначений для початкового систематичного вивчення цих дисципліни і може бути корисним для студентів, що вивчають агрономію та ветеринарію в закладах вищої освіти III–IV рівнів акредитації.

УДК 546 + 577.1(075.3)

ISBN 978-617-7822-37-9

© О. П. Чигвінцева, 2020

ПЕРЕДМОВА

Вивчення властивостей біогенних елементів дозволяє моделювати біокомплекси та біологічні процеси, визначати закономірності у вирішенні питань ефективного використання мікродобрив та захисту навколишнього середовища, ефективно проводити профілактику захворювань і лікування рослинних, тваринних організмів та людей. Теоретичний матеріал, наведений у посібнику, може бути використаний студентами агрономічних, біотехнологічних, ветеринарних, екологічних спеціальностей та технології захисту навколишнього середовища при вивченні хімічних дисциплін, а також деяких спецкурсів, таких як: фармакологія, агрохімія, біохімія рослин та тварин, біотехнології, хімічного захисту рослин та інших.

Навчальний посібник, який містить у собі теоретичний матеріал щодо хімії важливих біогенних елементів – десяти біометалів та двох біонеметалів, побудований за класичним принципом: кожен розділ містить загальну характеристику біоелемента та його природних сполук, отримання і властивості найбільш поширених речовин та їх біологічну роль, а також запитання до самоконтролю і тестові завдання. У Додатку є уся необхідна для вирішення практичних завдань інформація: електронні конфігурації зовнішніх оболонок нейтральних атомів, розміри та властивості атомів хімічних елементів, електронегативності хімічних елементів за шкалою Л. Полінга, атомні радіуси за Дж. Слейтером, поширеність у природі деяких ізотопів за С.П. Кларком, класифікація мінералів за їх хімічним складом, кольори рисок деяких мінералів та твердість деяких мінералів за шкалою Ф. Мооса.

Матеріал, який міститься у навчальному посібнику, буде корисним як для абітурієнтів, так і студентів усіх спеціальностей закладів вищої освіти України незалежно від профілю та спрямованості навчання.

Автори висловлюють особливу вдячність рецензентам навчального посібника професору кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету, д.х.н. В.Ф. Варгалюку та професору кафедри агрохімії Дніпровського державного аграрно-економічного університету, д.с-г.н. І.І. Ярчуку.

РОЗДІЛ 1. НАТРІЙ

1.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Натрій належить до ІА-підгрупи 3-го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Його атом має на зовнішньому енергетичному рівні один $3s$ -електрон, який він легко втрачає та перетворюється на іон із позитивним зарядом $+1$ (рис. 1.1).

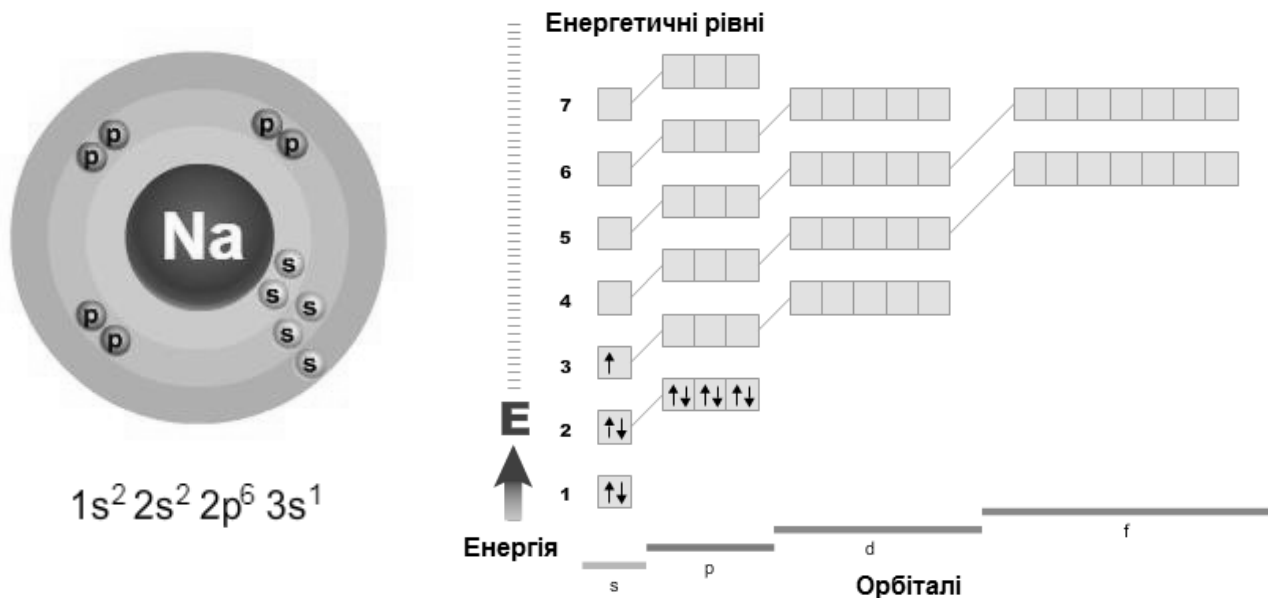
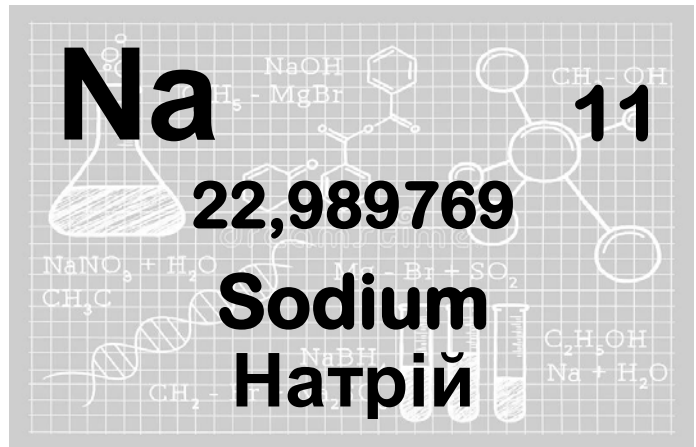


Рис. 1.1. Електронна конфігурація атома Натрію

Сполуки Натрію людство застосовувало з давніх часів. Наприклад, содою природного походження користувалися ще у Стародавньому Єгипті. Відтоді елемент почали називати *содій* (*sodium*), а у наш час – Натрієм (лат. *natrium* – сода). Останню назву було запропоновано відомим шведським хіміком Й.Я. Берцеліусом. Природний Натрій має один ізоотп із масовим числом, що дорівнює 23. Відомі також шість інших (радіоактивних) ізоотпів цього елемента, причому два з них мають важливе значення для науки. Так, ізоотп $^{22}_{11}\text{Na}$, розпадаючись, випромінює **позитрони** – позитивно заряджені частинки, які є аналогами електронів. Цей ізоотп із періодом напіврозпаду 2,58 років використовують як позитронне джерело. Ізоотп $^{24}_{11}\text{Na}$ (його період напівроз-

паду становить всього 15 год) застосовують у медицині для діагностики та лікування деяких форм лейкемії – важкого захворювання крові. Найважливіші властивості Натрію наведено у табл. 1.1.

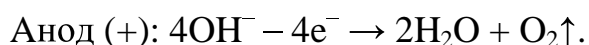
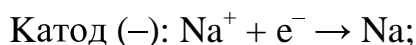
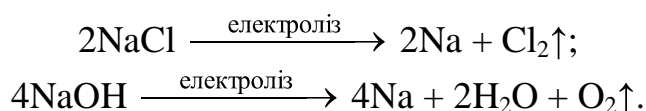
Таблиця 1.1. Властивості Натрію

Вміст у земній корі, мас. %	2,64
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Радіус атома, нм	0,190
Енергія іонізації, еВ	5,14
Густина, г/см ³	0,971
Температура плавлення, °С	97,8
Температура кипіння, °С	883
Стандартний електродний потенціал Na/Na ⁺ , В	-2,714
Ступені окиснення	0, +1

1.2. Одержання і властивості

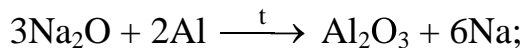
Унаслідок високої хімічної активності Натрій зустрічається у природі лише у вигляді сполук, зокрема таких: NaCl – *кухонна сіль*, NaCl · KCl – *сильвініт*, Na₂SO₄ · 10H₂O – *глауберова сіль*, NaNO₃ – *чилійська селітра*, Na₂B₄O₇ · 10H₂O – *бура*. За розповсюдженістю в літосфері Натрій посідає шосте місце серед інших елементів періодичної системи. Доведена його присутність у атмосфері Сонця та космічному просторі. Сполуки Натрію входять до складу рослинних та тваринних організмів, причому в останньому випадку – переважно у вигляді натрій хлориду. У крові людини іони Na⁺ містяться в кількості 0,32 %, у кістках – 0,6 %, а у м'яких тканинах – 0,6–1,5 %.

Уперше металічний натрій вдалося одержати в 1807 році англійському хіміку Г. Деві, який застосував для цього електроліз розплаву натрій гідроксиду. У 1924 році Г. Даунс (США) запропонував добувати натрій електролізом дешевших хлоридів. Зараз у промисловості металічний натрій одержують електролізом розплавів його солей (найчастіше хлоридів із додаванням CaCl₂) або гідроксиду:

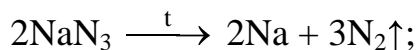


Останній спосіб дає можливість одержати натрій більш високої чистоти, ніж під час електролізу хлоридів, проте він є дорожчим, оскільки для цього потребує попереднього видобутку відповідного гідроксиду. Крім того, Натрій отримують такими методами:

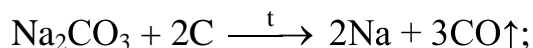
– металотермією у вакуумі за температури 300°C:



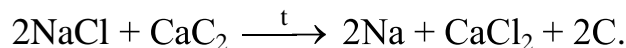
– термолізом складних речовин



– відновленням соди



– методом Грейсхейма із використанням кальцій карбїду

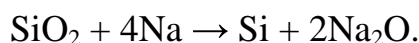
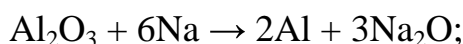


Натрій є дуже активним металом. Легко втрачаючи свій єдиний валентний електрон, атом Na проявляє сильні відновні властивості. В електрохімічному ряду напруг натрій посїдає друге місце зліва. За фізичними властивостями – це сріблясто-білий, м'який, легкоплавкий метал (рис. 1.2). Під час контакту з повітрям металічний натрій вкривається плівкою, що складається з оксиду, пероксиду та карбонату, тому цей метал зберігають у герметичному посуді під шаром гасу або мінерального мастила, що захищає його від контакту з повітрям.



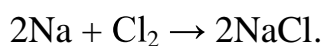
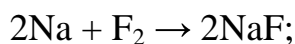
Рис. 1.2. Металічний натрій

За умов високих температур натрій може легко відновлювати алюміній оксид чи силіцій(IV) оксид до речовин у вільному стані:

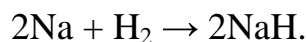
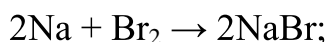
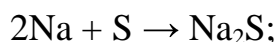


Натрій за м'яких умов реагує з усіма неметалами (крім благородних газів), виявляючи при цьому виключно відновні властивості.

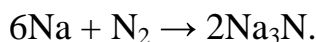
Натрій згоряє в атмосфері фтору чи хлору, утворюючи солі галогеноводневих кислот:



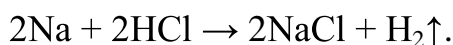
За незначного нагрівання взаємодіє із сіркою, бромом, воднем та іншими неметалами, утворюючи відповідні бінарні сполуки:



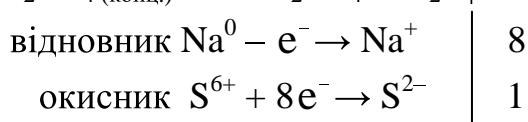
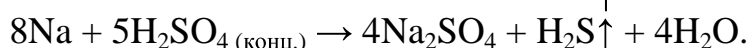
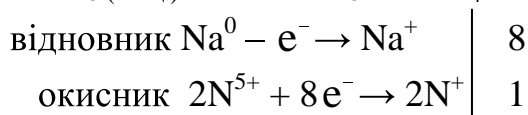
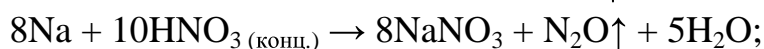
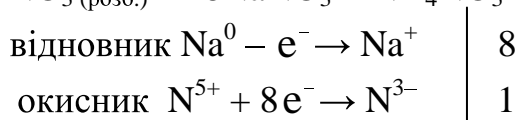
З рідким бромом він сполучається навіть із вибухом. Натрій реагує з азотом у разі дії електричного розряду, утворюючи натрій нітрид



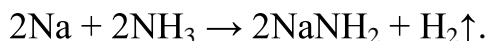
Від взаємодії натрію з кислотами-неокисниками утворюється відповідна сіль та виділяється водень



У процесі взаємодії з кислотами-окисниками, зокрема нітратною та сульфатною, водень не утворюється, а натомість виділяються різноманітні продукти відновлення:



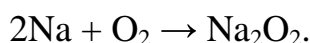
З рідким амоніаком металічний натрій утворює амід



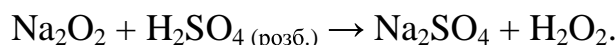
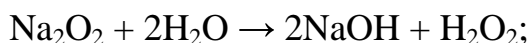
У реакціях із ацетиленом натрій утворює ацетиленіди



У сухому повітрі натрій енергійно взаємодіє із киснем та перетворюється на **натрій пероксид**



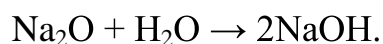
Від взаємодії натрій пероксиду з водою або кислотами утворюється гідроген пероксид



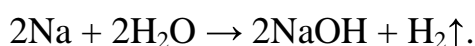
Натрій оксид Na_2O одержують унаслідок термічного розкладу відповідного пероксиду або його взаємодії із металічним натрієм:



Натрій оксид – це безбарвна речовина, яка інтенсивно реагує з водою, утворюючи **натрій гідроксид**



У вологому повітрі металічний натрій легко перетворюється на відповідний гідроксид, іноді навіть із вибухом

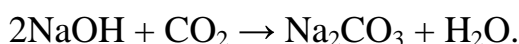


Натрій гідроксид (їдкий натр) – це тверді білі гігроскопічні кристали (рис. 1.3), що роз’їдають шкіру, тканину та папір. Добре розчиняються у воді з виділенням значної кількості теплоти. Розчини їдкого натру зазвичай слизькі на дотик.

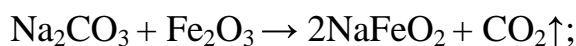
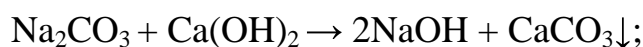


Рис. 1.3. Натрій гідроксид

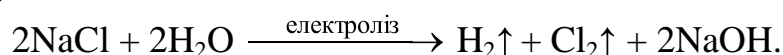
Натрій гідроксид, взаємодіючи із вуглекислим газом повітря, перетворюється на **натрій карбонат**



Натрій належить до родини лужних металів, оскільки його гідроксид добре розчиняється у воді з утворенням сильної основи – **лугу**. Існують хімічні та електрохімічні методи отримання натрій гідроксиду. До перших належать вапняний та феритний їх різновиди:

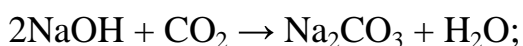
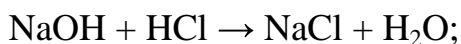


Основу електрохімічного методу становить електроліз водного розчину **натрій хлориду**:

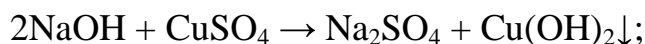


Натрій гідроксид виявляє усі характерні властивості гідроксидів:

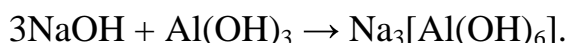
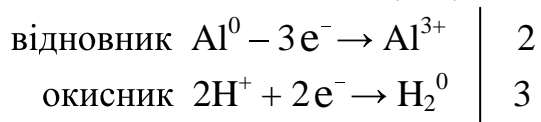
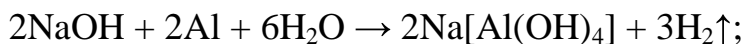
– реагує із кислотами (**реакція нейтралізації**) та кислотними оксидами, утворюючи відповідні солі:



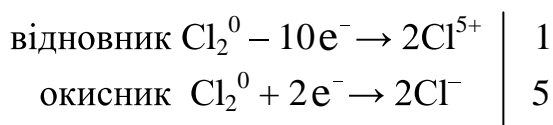
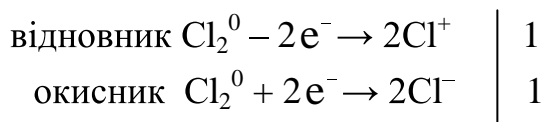
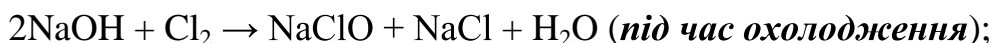
– вступає в реакції обміну із солями



– реагує з амфотерними металами, оксидами та гідроксидами, утворюючи комплексні сполуки:



– взаємодіє з галогенами, причому залежно від температурних умов цей процес перебігає з утворення різних продуктів:



Натрій гідроксид – це токсична речовина, що руйнує слизові оболонки та шкірні покриви. Опіки від натрій гідроксиду дуже повільно гояться, залишаючи рубці. Потрапляння речовини в очі найчастіше призводить до втрати зору. У разі попадання лугу на шкірні покриви необхідно промити уражені ділянки струменем води. Якщо їдкий натр потрапить усередину організму, то він викликає опіки гортані, порожнини рота, шлунку та стравоходу. Усі роботи із натрій гідроксидом треба проводити в захисних окулярах та спецодязі.

Більшість солей натрію добре розчиняється у воді. Найважливіші з них такі: **натрій хлорид** NaCl (технічна назва – кам'яна сіль), **натрій карбонат** Na_2CO_3 (кальцинована сода), **натрій сульфат** Na_2SO_4 та його кристалогідрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**глауберова сіль**), а також **натрій нітрат** NaNO_3 (**чилійська селітра**).

Особливо важливим технічним продуктом є сода, яку у промисловості одержують за методом Сольве: спочатку пропускають амоніак та вуглекислий газ крізь водний розчин натрій хлориду, а потім прожарюють утворений **натрій гідрогенкарбонат** (питну соду), для одержання натрій карбонату:



1.3. Біологічна роль Натрію

Натрій поглинається із ґрунту рослинами та накопичується в усіх їх органах і тканинах: більше – у стеблах та листі, менше – у коренях. Уміст Натрію в рослинах у значній мірі залежить від типу ґрунту і коливається в межах від 0,001 до 3–4 % на суху масу. Із польових культур найбільш багатими на Натрій є буряк, фуражна морква, цикорій, ріпа. Для більшості культурних рослин Натрій не є необхідним елементом для їх живлення, тому лише для деяких із них введення натрієвих солей у ґрунт дає позитивний ефект. Встановлено, що натрій хлорид підсилює ріст і розвиток, а також сприяє швидкостиглості рослин. Є відомості про те, що Натрій активізує переміщення Калію до молодих частин рослини та разом із Нітрогеном та іншими поживними елементами підвищує ефективність його засвоєння. Треба зауважити, що ознаки нестачі Натрію виявляються лише в деяких рослин, наприклад, у буряка, мангольда та турнепса. Їх листя стає темно-зеленим і тьмяним, швидко в'яне в умовах посухи та росте в горизонтальному напрямку. По краях листків можуть з'являтися бурі плями у вигляді опіків (рис. 1.4).

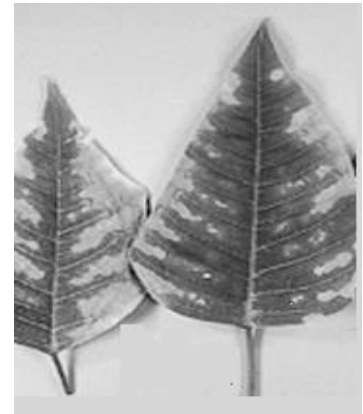


Рис. 1.4. Ознаки нестачі Натрію в рослин

Натрій належить до макробіогенних елементів, які відіграють важливу роль у регуляції метаболізму у живих організмах. Загальна частка цього елемента в організмі дорослої людини становить 0,14 %, або майже 100 г. Натрій хлорид у концентрації 0,9 % міститься у плазмі крові, підтримуючи на постійному рівні осмотичний тиск.

За надлишку іонів Na^+ підвищується ламкість судин, порушується водний баланс організму. За своєю дією на серцевий м'яз Натрій є антагоністом Калію, оскільки він розслабляє, а Калій, навпаки, скорочує міокард. Нормальна робота серцевого м'яза (ритм) здійснюється при співвідношенні Натрію та Калію (0,5 : 1,0) при рН крові 7,0–7,4.

Натрій впливає на діяльність ферментів та бере участь у регуляції водного обміну. Він має різко виявлену здатність підсилювати набрякання білків. Натрій хлорид є джерелом для утворення хлоридної кислоти у шлунковому соку, переважно за рахунок ферментативних процесів. Буферні солі – натрій

гідрогенкарбонат, а також натрій гідроген- і дигідрогенфосфат підтримують кислотно-основний стан біологічних рідин на постійному рівні.

Тварини зазвичай живляться рослинним кормом, у якому міститься більше Калію, ніж Натрію, тому їх потреби в останньому не завжди покриваються. За помірної нестачі Натрію у тварин погіршується апетит, з'являється млявість і прагнення лизати різні предмети, а за умов цілковитої відсутності шерсть втрачає свій блиск, розвиваються захворювання суглобів, погіршується засвоєння корму і продуктивність тварин знижується.

Іони Натрію постійно виводяться з організму у вигляді солей мінеральних (ортофосфатної, хлоридної) та органічних (сечової, молочної) кислот, проте натрієва нестача в людини зазвичай не спостерігається. Добре відомо, що середньостатистичний європеєць споживає близько 15 г, а японець до 60 г натрій хлориду на добу, переважно у вигляді кухонної солі, води та продуктів харчування, особливо тваринного походження.

Водний розчин натрій хлориду, який містить стільки ж цієї речовини, що і плазма крові, називають *ізотонічним*. Його використовують за значних втрат рідини в організмі внаслідок блювання, діареї, шоку, опіків, а також до та після операцій – для підтримки об'єму плазми крові. Розчини із більш високою концентрацією (від 5 до 10 %) називають *гіпертонічними* та застосовують зовнішньо для вилучення гнійних ексудатів. **Натрій гідрогенкарбонат** (NaHCO_3) нейтралізує хлоридну кислоту шлункового соку, виявляючи антацидні властивості. Його використовують під час захворювань, що супроводжуються вираженим ацидозом, а також у разі хірургічних втручань. **Натрій нітрит** (NaNO_2) належить до серцево-судинних засобів, які виявляють антиангінальну дію; його інколи застосовують внутрішньо під час стенокардії та спазмів судин мозку. Препарати, що містять **натрій бромід** (NaBr), виявляють седативну дію. Як і солі Калію та амонію, у низьких дозах ця речовина концентрується в корі головного мозку та посилює процеси гальмування. **Натрій йодид** (NaI) використовують у разі пізніх сифілітичних змін зорового нерва та актиномікозу легень тощо. **Натрій сульфід** (Na_2S) застосовують під час гіпопротеїнемії, опіків, травм, променевої хвороби та оперативних втручань.

Головними джерелами Натрію для організму людини є сіль та сода, а також продукти харчування, що їх містять. У значних кількостях цей елемент

зустрічається у всіх видах морепродуктів (креветки, морська капуста, мідії, кальмари, краби та ін.), тваринних субпродуктах (серце, нирки, мозок), різних видах риб (осетер, камбала, анчоуси), курячих яйцях та в молочних продуктах (сир, молоко). Є також рослинні продукти, що багаті на Натрій – це бобові, крупи (гречана, вівсяна, рисова), овочі (капуста, селера, томати, буряк) та зелень (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Натрій у продуктах харчування

Нестача Натрію в організмі людини може бути викликана дієтою без вживання солі (так званий *безсольовий режим*), а також харчовими отруєннями та порушеннями виділення вільної води нирками. Такий стан спричиняє зниження апетиту, імунітету, появу висипів на шкірі, шлункові спазми та посилення втомлюваності. Для того щоб запобігти дефіциту Натрію в організмі людини треба вдаватися до профілактичних заходів, які спрямовані, в першу чергу, на збалансованість харчування. Це є особливо важливим для спортсменів та людей, чийе життя пов'язане зі значними фізичними навантаженнями. Надлишок Натрію в організмі може бути спровокований вживанням надмірної кількості кухонної солі, цукровим діабетом та захворюванням нирок. Цей стан можна охарактеризувати такими симптомами, як часте сечовипускання, надмірна пітливість, набряки, спрага та алергія.

Запитання для самоконтролю

1. Які хімічні елементи відносять до родини лужних металів? Охарактеризуйте їх положення в періодичній системі.

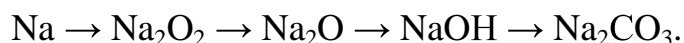
2. Складіть повну та скорочену електронні конфігурації атома Натрію. Який ступінь окиснення для нього є найбільш характерним?

3. Наведіть приклади мінералів, що містять Натрій. Які з них мають важливе промислове значення для видобутку цього металу?

4. Чому металічний натрій зазвичай підлягає зберіганню під шаром гасу або мінерального мастила? Порівняйте його реакційну здатність із металічним калієм. Який із цих металів є більш активним?

5. Наведіть приклади типових бінарних сполук Натрію.

6. Складіть рівняння реакцій, що відповідають наведеній нижче схемі перетворень, та дайте назви утвореним сполукам:



7. Які хімічні процеси лежать в основі промислового одержання їдкого натру та кальцинованої соди?

8. Яку роль відіграють іони Натрію та Калію в перебігу фізіологічних процесів? Чи є ці елементи життєво важливими для рослин та тварин?

9. Наведіть приклади харчових продуктів, що містять у своєму складі Натрій. Якою є денна норма його споживання людиною в перерахунку на натрій хлорид?

10. У чому полягає сутність безсольового режиму харчування та за якого функціонального стану організму його можуть призначити?

Тестові завдання

1. Символ та формула вищого оксиду елемента, електронна конфігурація атома якого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$:

(A) Cr та CrO_3 ;

(C) Na та Na_2O ;

(B) K та K_2O ;

(D) Se та SeO_3 .

2. У ряду хімічних елементів $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ металічні властивості:

(A) посилюються;

(C) послаблюються;

(B) не змінюються;

(D) змінюються періодично.

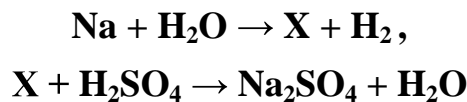
3. Сполукою з іонним типом хімічного зв'язку є:

- (A) SO_2 ; (C) CO ;
(B) HBr ; (D) NaCl .

4. Взаємодія натрій гідроксиду з нітратною кислотою є реакцією:

- (A) сполучення; (C) заміщення;
(B) обміну; (D) розкладу.

5. Формула речовини "X" у наведених нижче схемах перетворень відповідає:



- (A) Na_2O ; (C) NaOH ;
(B) Na_2O_2 ; (D) NaH .

6. Під час кип'ятіння водного розчину питної соди вона розкладається з утворенням:

- (A) натрій карбонату; (C) води;
(B) вуглекислого газу; (D) усього зазначеного вище.

7. Речовина, за дисоціації якої утворюється суміш іонів Na^+ та HCO_3^- , за своєю природою є:

- (A) середньою сіллю; (C) кислотою сіллю;
(B) кислотою; (D) лугом.

8. Для підтримки певного значення рН середовища використовують буферні розчини. Укажіть склад карбонатного буферу:

- (A) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$; (C) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$;
(B) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; (D) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$.

9. Хімічними елементами, що входять до складу фізіологічного розчину та беруть участь у здійсненні осмотичного тиску клітин, є:

- (A) Натрій та Хлор; (C) Кальцій та Фосфор;
(B) Ферум та Цинк; (D) Калій та Магній.

10. Хімічними елементами, що беруть участь у нервових збудженнях та скороченнях м'язових волокон, є:

- (A) Натрій та Калій; (C) Магній та Хлор;
(B) Ферум та Цинк; (D) Йод та Флуор.

РОЗДІЛ 2. КАЛІЙ

2.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Калій належить до 1А підгрупи 4-го періоду періодичної системи Д.І.Менделєєва. Його атом має на зовнішньому енергетичному рівні лише один електрон (рис. 2.1), який він легко втрачає та перетворюється на іон K^+ . Тому у своїх сполуках Калій буває лише одновалентним.

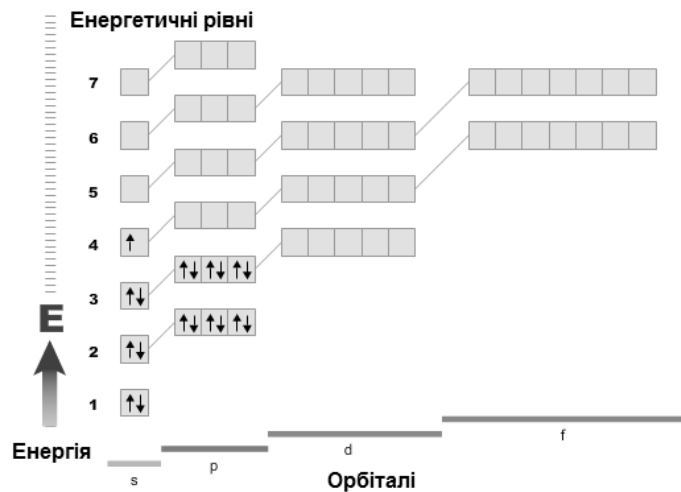
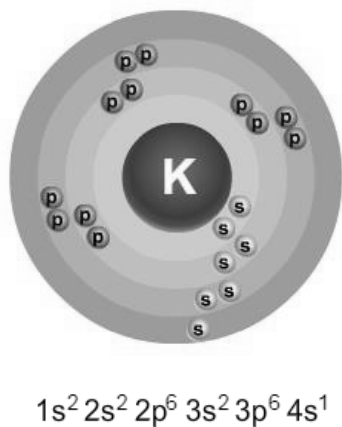
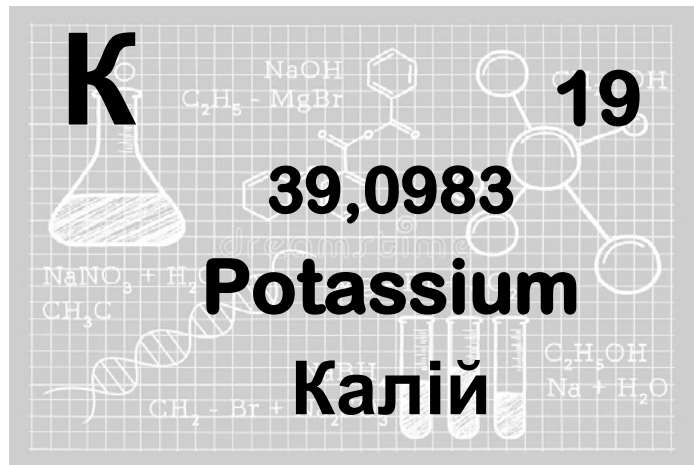


Рис. 2.1. Електронна конфігурація атома Калію

Через надмірну активність Калій не застосовують в металургії, проте його солі мають надзвичайно важливе значення. Століттями люди використовували *калієву селітру* – для виготовлення пороху, *поташ* – для приготування мила та скла, *алюмокалієві галуни* – під час фарбуванні різноманітних тканин. Нині *тартрат натрію-калію* входить до складу розпушувачів тіста, *калій гідросульфід* додають у вино для припинення процесу бродіння дріжджів, а *калій бензоат* знайшов широке застосування як загальновідомий консервант. Калій міститься в мінеральних добривах, головним джерелом для виробництва яких є мінерал *сильвін* (калій хлорид). Цей елемент у вигляді *надпероксиду* також застосовують на підводних човнах та космічних кораблях як регенератор кисню. Калій відіграє важливу роль у біологічних процесах, зокрема бере

участь у роботі нервової системи. Природний Калій складається із двох стабільних ізотопів: $^{39}_{19}\text{K}$ (93,259 %) та $^{41}_{19}\text{K}$ (6,729 %), а також радіоактивного ізотопу $^{40}_{19}\text{K}$ ($T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ років).

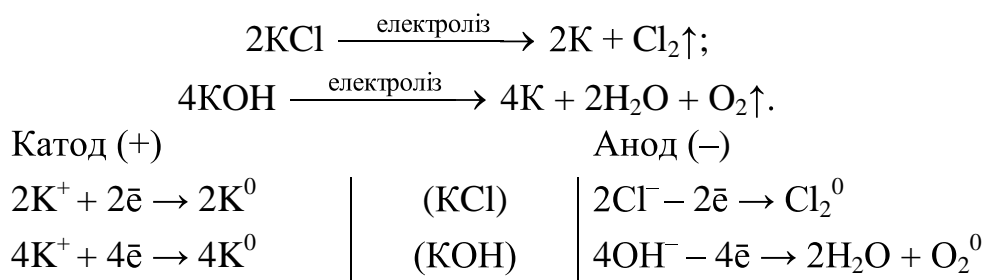
Калій був уперше одержаний англійським хіміком Г. Деві електролізом твердого *їдко́го калі́*; виділений метал він назвав *потассієм*. У 1809 році Л.В. Гільберт запропонував назву “калій” (араб. *аль-калі* – поташ). Деякі найважливіші властивості Калію наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Властивості Калію

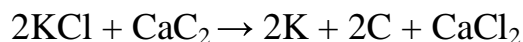
Вміст у земній корі, мас. %	2,60
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Радіус атома, нм	0,236
Енергія іонізації, еВ	4,34
Густина, г/см ³	0,856
Температура плавлення, °С	63,55
Температура кипіння, °С	760
Стандартний електродний потенціал К/К ⁺ , В	-2,924
Ступені окиснення	0, +1

2.2. Одержання і властивості

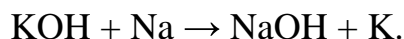
Вміст Калію в земній корі становить 2,6 %; це сьомий за поширеністю елемент, який у природі міститься лише у зв’язаному стані в мінералах, морській воді, рослинних та тваринних організмах. Основними мінералами Калію є: *сильвін* (KCl), *сильвініт* (KCl · NaCl), *карналіт* (KCl · MgCl₂ · 6H₂O), *ортотлаз* (*калієвий польовий шпат*) – K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂, *каїніт* (KCl · MgSO₄ · 3H₂O); *лангбейніт* (K₂SO₄ · 2MgSO₄) тощо. У вільному стані Калій одержують електролізом розплавленого хлориду або гідроксиду. Процеси, які при цьому відбуваються на електродах, можна зобразити такими схемами:



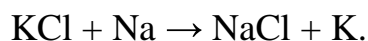
Калій добувають також вакуумтермічним відновленням хлориду за допомогою кальцій карбїду



або взаємодїєю розплавленого калїй гїдроксиду з рїдким натрієм у реакційній колонї, що виготовлена з нїкелю



Калїй можна отримати пропусканням парів натрію за температури 800 °С через розплавлений калїй хлорид



Калїй – це сріблястий метал із характерним блиском на свіжосформованїй поверхнї (рис. 2.2), дуже легкий та легкоплавкий, відносно добре розчиняється у ртутї, утворюючи амальгами. Калїй та його сполуки забарвлюють полум'я пальника у характерний рожево-фіолетовий колїр. Калїй є дуже активним металом. Легко втрачаючи свїй валентний електрон, він виявляє властивостї сильного відновника. В електрохімічному ряду напруг металів Калїй займає перше місце зліва.

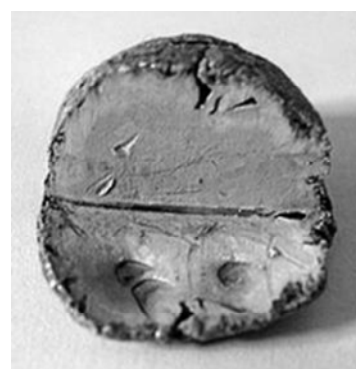
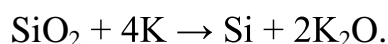
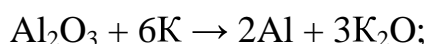


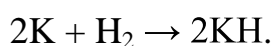
Рис. 2.2. Металїчний калїй

На повітрі свїжий зріз металу швидко тїмняє через утворення плївок оксиду та карбонату. За тривалого контакту із атмосферою здатний повністю зруйнуватися. Із водою реагує з вибухом. Зберїгати його необхідно під шаром бензину, гасу або силїкону, щоб виключити контакт повітря та води з його поверхнею. Із металїчними натрієм, талїєм, оловом, свинцем та вїсмутом калїй утворює інтерметалїди.

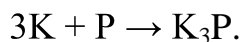
За високої температури калїй може відновлювати алюміній оксид та силїцій(IV) оксид до вільних елементів:



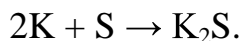
Калїй за кїмнатної температури реагує із киснем повітря та галогенами; практично не реагує з азотом (на вїдмїну від лїтїю та натрію). За помїрного нагрївання (200–350 °С) реагує з воднем, утворюючи *калїй гїдрид*



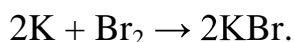
У реакції з фосфором в інертній атмосфері утворює калій фосфід зеленого кольору (200 °C)



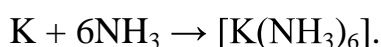
Із сіркою за незначного нагрівання утворюється відповідний сульфід



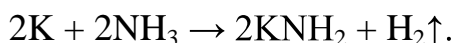
Із галогенами калій реагує дуже енергійно, даючи солі галогеноводневих кислот. З рідким бромом він сполучається навіть із вибухом:



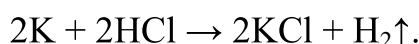
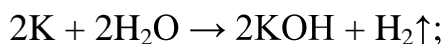
Металічний калій розчиняється в рідкому амоніаку з утворенням темно-синього комплексного амоніакату (-50 °C):



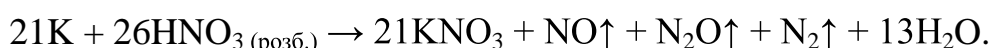
За помірного нагрівання із газоподібним NH_3 утворюється амід



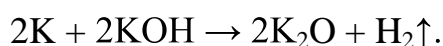
Калій за кімнатної температури активно реагує з водою та кислотами:



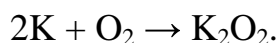
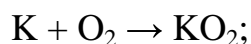
Розбавлені сульфатну та нітратну кислоти він відновлює з утворенням різноманітних продуктів:



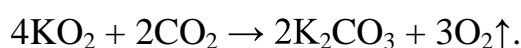
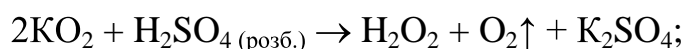
У процесі сплавлення металічного калію із лугами виділяється водень (450 °C)



Зі згорянням калію на повітрі утворюється *калій надпероксид* KO_2 із незначною кількістю домішок K_2O_2 :

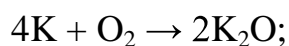


Під час на KO_2 розбавлених кислот або вуглекислого газу серед продуктів реакції, крім гідроген пероксиду, можливе утворення також вільного кисню:

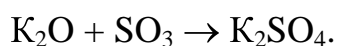
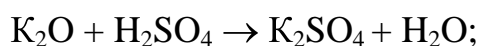
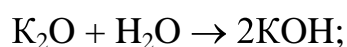


У зв'язку із цим калій надпероксид широко застосовують як джерело кисню в регенераторних системах, які працюють у замкненому просторі, наприклад на підводних човнах чи космічних кораблях.

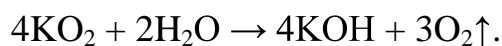
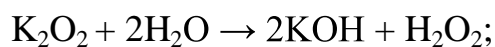
Калій оксид K_2O може бути одержаний під час нагрівання металу до температури не вище $180\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі, що містить дуже невелику кількість кисню, або під час нагрівання суміші калій надпероксиду з металічним калієм:



Калій оксид має яскраво виражені основні властивості; він бурхливо реагує з водою, кислотами та кислотними оксидами:



Оксигеновмісні сполуки калію (K_2O_2 та KO_2) являють собою жовтуватобілі порошки, які добре розчиняються у воді з утворенням луку та гідроген пероксиду чи молекулярного кисню:



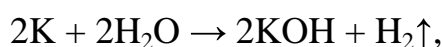
Пероксиди є сильними окисниками, тому їх застосовують для відбілювання тканин у текстильній промисловості. Відомий також **калій озонід** KO_3 оранжево-червоного кольору. Одержати його можна взаємодією калій гідроксиду з озоном за температури не вище $20\text{ }^\circ\text{C}$:



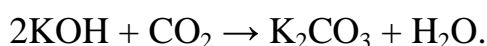
Калій озонід є дуже сильним окисником. Добре відомо, що він здатний окиснювати елементарну сірку до суміші сульфату та дисульфату вже за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$:



Із водою калій реагує з вибухом; ще більш активно він взаємодіє з кислотами. У вологому повітрі цей метал перетворюється на **калій гідроксид**



який, взаємодіючи з вуглекислим газом повітря, перетворюється на відповідний карбонат



Калій гідроксид (рис. 2.3) являє собою тверді білі непрозорі, дуже гігроскопічні кристали, які плавляться за температури 360 °С. Калій гідроксид відноситься до лугів. Він добре розчиняється у воді з виділенням значної кількості теплоти. Розчинність їдкого калі за 20 °С становить 112 г на 100 г води. У промисловості його отримують електролізом водних розчинів калій хлориду або взаємодією карбонату із кальцій гідроксидом:

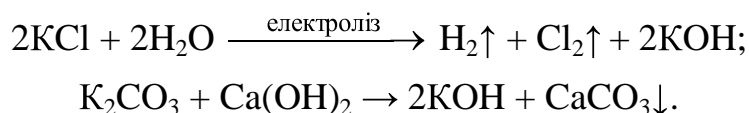
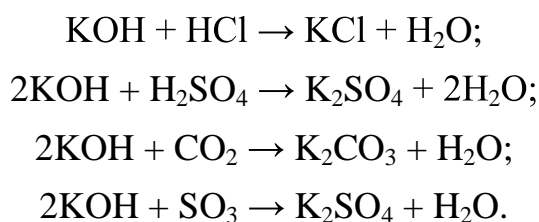
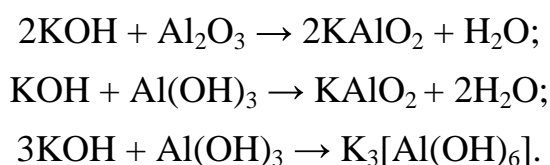


Рис. 2.3. Калій гідроксид

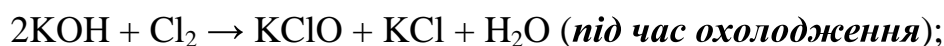
Калій гідроксид взаємодіє з мінеральними кислотами та кислотними оксидами, утворюючи відповідні солі:

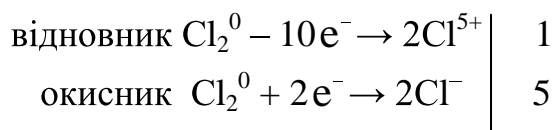
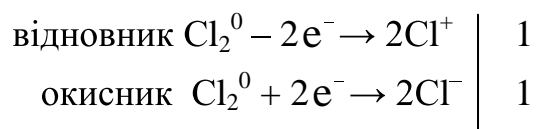


Ця сполука також взаємодіє із амфотерними оксидами та гідроксидами:

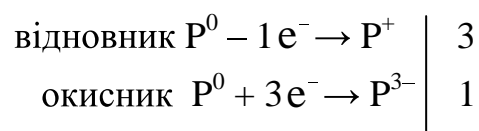
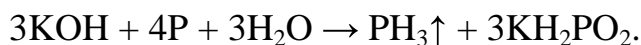
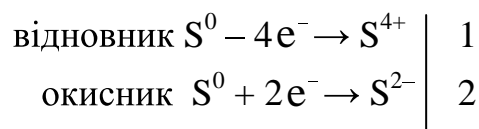


У процесі пропускання крізь розчин калій гідроксиду газоподібного хлору, залежно від температури, утворюються суміші різноманітних солей:

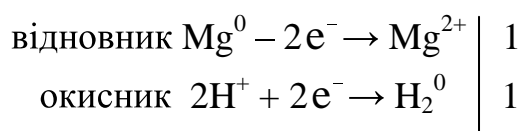
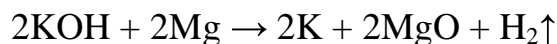
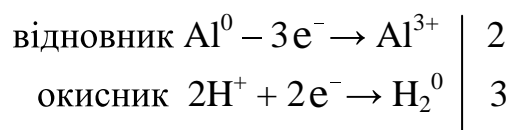
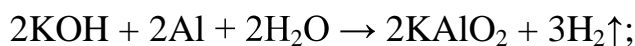




Крім галогенів, калій гідроксид реагує також із сіркою та фосфором за окисно-відновними реакціями диспропорційного типу:



Під час нагрівання калій гідроксид реагує також із деякими металами:



Калій гідроксид широко використовують у різноманітних галузях промисловості, зокрема: для одержання рідкого мила, для обробки бавовняних тканин з метою підвищення їх гігроскопічності, як осушувальний агент для рідин у синтетичній органічній хімії, як агент проти спінювання у виробництві паперу, як електроліт у лужних акумуляторах, як каталізатор у виробництві біопалива, а також для визначення концентрації кислот шляхом титрування. Основними сполуками, що використовуються як добрива в агрономії, є калій хлорид, калій сульфат та калімагnezія. Значну кількість сполук Калію застосовують також як лікарські засоби, наприклад калій перманганат, хлорид, бромід та йодид.

2.3. Біологічна роль Калію

Вміст Калію в різних ґрунтах коливається від 0,5 до 3 % і залежить від їх механічного складу. Більше Калію міститься у глинистій фракції ґрунту. Тому важкі глинисті та суглинні ґрунти більш збагачені Калієм (2–3 %), ніж піщані та супіщані (1,5–2 %). Дуже бідними на Калій є торф'янисті ґрунти (0,03–0,05 %). У більшості суглинкових ґрунтів Калію міститься від 2 до 2,5 %, тобто значно більше, ніж Нітрогену та Фосфору.

Калій є одним із основних елементів живлення рослин, разом із Нітрогеном та Фосфором. Функція Калію в рослинах є достатньо специфічною. Зазвичай Калію значно більше в молодих життєздатних частинах і органах рослин, ніж у старих. Близько 80 % Калію знаходиться у клітинному соку та може звідти легко вимиватися водою (наприклад, дощами або під час поливу). Молоді органи рослин містять Калію у 3–5 разів більше, ніж старі: його більше в тих органах і тканинах, в яких відбуваються інтенсивні процеси обміну речовин та поділу клітин. За нестачі Калію у живильному середовищі відбувається його відтік із більш старих органів та тканин у молоді та зростаючі органи, де він підлягає повторному використанню (реутилізації).

Фізіологічна роль Калію в рослинному організмі є достатньо різноманітною. Він позитивно впливає на фізичний стан колоїдів цитоплазми, підвищує їх обводнення, набряклість та в'язкість, що має велике значення для нормального обміну речовин у клітинах, а також для підвищення стійкості рослин до посухи. За нестачі Калію та посиленні процесів транспірації рослини швидше втрачають тургор і в'януть. Калій позитивно впливає на інтенсивність перебігу фотосинтезу, а також деяких окисних процесів, у тому числі й на утворення органічних кислот, бере активну участь у вуглеводному обміні. За нестачі Калію в рослині гальмується біосинтез білка, і в результаті порушується увесь обмін Нітрогену. Дефіцит Калію особливо сильно проявляється при харчуванні рослин амонійним Нітрогеном. Внесення високих норм цієї складової на фоні нестачі Калію призводить до накопичення в рослинах великої кількості неперетвореного амоніаку, який має шкідливу дію. Відомо, що за умов нестачі Калію затримується перетворення простих вуглеводів на складні.

Калій підвищує активність ферментів, які беруть участь у вуглеводному обміні, зокрема сахарози та амілази. Цим пояснюється позитивний вплив калійних добрив на накопичення крохмалю в бульбах картоплі, цукру у цукровому буряку та інших коренеплодах. Під впливом Калію підвищується морозостійкість рослин, що пов'язана із великим вмістом вуглеводів та збільшенням

осмотичного тиску у клітинах. Достатнє калійне живлення підвищує у рослин стійкість до різних захворювань, наприклад у зернових – до борошнистої роси та іржі, у овочевих культур, картоплі та коренеплодів – до збудників гнилі. Значно покращується лежкість плодів і овочів. Калій позитивно впливає на міцність стебел, тобто на стійкість рослин до вилягання, а також на вихід та якість волокон льону і конопель.

Відносний вміст елементів мінерального живлення в основній та побічній продукції різноманітних сільськогосподарських культур визначається перш за все їх видовими особливостями, а також у значній мірі залежить від сорту та умов вирощування. Зокрема, вміст Нітрогену та Фосфору є значно вищим у товарній частині врожаю – зерні, коренеплодах та бульбах, ніж у соломі та бадиллі, тоді як у випадку Калію спостерігається цілком зворотна тенденція. Культури, яким необхідний Калій (цукровий та кормовий буряк, картопля, капуста, кукурудза, соняшник), споживають цей елемент у набагато більших кількостях, ніж зернові та зернобобові культури, а також льон та трави.

Нестача Калію викликає безліч порушень обміну речовин. У результаті продуктивність рослин падає, а якість продукції знижується. Зовнішні ознаки калійного голодування виявляються перш за все в побурінні країв листових пластинок – “крайовому запалі” (рис. 2.4). Краї та кінчики листя набувають спаленого вигляду, а на пластинках з’являються дрібні іржаві цятки. За нестачі Калію клітини починають рости нерівномірно, що викликає явище гофрованості та куполоподібного скручування листя. На листі в картоплі може з’являтися також характерний бронзовий наліт.



Рис. 2.4. Ознаки нестачі Калію в рослин

Надмірне калійне живлення рослин також негативно позначається на їх зростанні та розвитку. Проявляється воно у виникненні між прожилками листя блідих плям, які з часом буріють, а потім листя опадає. Тому оптимально розроблений план калійного живлення рослин у значній мірі буде впливати на продуктивність та якість урожаю.

На організм людини та тварин калій позитивно впливає переважно у вигляді солей. Від їх присутності цілком залежить регулювання водного балансу та ритму роботи серця. При цьому важливо враховувати, що Калій завжди працює “у парі” із Натрієм. Порушення цього комплексу може призвести до проблем із м’язовими та нервовими тканинами, зокрема до із виникнення судом. Відповідно до своєї біологічної ролі, Калій необхідний ниркам, печінці, клітинам та волокнам нервової системи, а також має важливе значення для серцевого м’яза та судин. Він є важливою складовою кісток, волосся, нігтів та зубів. Ще одним елементом, без якого Калій не зможе активно працювати, є Магній, що сприяє регуляції нервової та кровоносної систем. Калій бере участь у процесах насичення клітин киснем. Крім того, його функцією є очищення організму від токсичних речовин та контроль за рівнем артеріального тиску.

Основними харчовими джерелами Калію (рис. 2.5) є рослинні продукти – банани, дині, усі citrusові, виноград, абрикоси, огірки, спаржа, шпинат, боби



Рис. 2.5. Калій у продуктах харчування

та картопля, багатими на Калій є також злаки (вівсянка, просо), сушені фрукти (особливо курага) і горіхи (кедрові та мигдаль). У тваринних продуктах Калій можна зустріти переважно в яловичині, молоці та рибі. Проте не все так просто,

а саме: рослинні продукти, багаті на Калій, здатні видаляти Натрій із організму на відміну від аналогічних продуктів тваринного походження.

Треба зазначити, що передозування Калієм є не менш небезпечним, ніж його дефіцит, адже може викликати цілу низку захворювань, таких як розлад функціонування нирок та серцевого м'яза. Першими симптомами надлишку Калію є постійне відчуття спраги, неконтрольований запор чи діарея, дратівливість, надмірне збудження, кишкові розлади. Причинами підвищеного вмісту елемента в крові можуть бути гормональний збій, цукровий діабет та незбалансоване харчування, яке порушує баланс Калію, Натрію і Магнію.

Середньостатистична добова потреба дорослої людини в Калії складає близько 2,5 г; жінкам під час вагітності необхідно понад 3,5 г; для спортсменів ця доза може становити не менше 5 г; нормою для підлітків є 20 мг на кожний кілограм ваги. Головні симптоми нестачі Калію: волосяна крихкість, нестабільна робота серця, коливання тиску, зниження імунітету, розлади шлунково-кишкового тракту, важкі форми гастриту та виразок, м'язова слабкість, утома, важке дихання та лущення шкіри. Щоб забезпечити організм Калієм, його необхідно вживати із їжею в достатній кількості. Проблеми із засвоєнням цього елемента іноді виникають через зловживання цукром, кавою або алкогольними напоями.

Запитання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте будову атома Калію виходячи з положення цього елемента в періодичній системі.

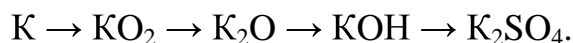
2. Наведіть приклади калієвих сполук, які мають найбільше практичне застосування у повсякденній діяльності людини.

3. Які мінерали належать до найважливіших сировинних джерел Калію? Чи є серед них сполуки із високою розчинністю у воді?

4. Порівняйте хімічну активність металічного калію з літієм та натрієм. Який із цих металів є найбільш активним, наприклад у взаємодії з галогенами?

5. Розташуйте наведені оксигеновмісні сполуки Калію в порядку збільшення масової частки металу в них: K_2O , K_2O_2 , KO_2 , KO_3 .

6. Складіть рівняння реакцій, що відповідають наведеній схемі перетворень, та дайте назви утвореним продуктам:



7. Які сполуки називають інтерметалідами? Чи залежить їх хімічний склад від способу одержання? Відповідь поясніть.

8. Наведіть приклади калійних добрив, які мають найбільше практичне застосування в агровиробництві. Які хімічні елементи крім Калію, є найважливішими в мінеральному живленні рослин?

9. Яку фізіологічну роль відіграють іони Калію, Натрію та Магнію в організмах тварин та людини? Чи є ці елементи життєво необхідними?

10. Наведіть типові симптоми, які мають місце в умовах недостатньої та надлишкової кількості Калію у харчовому раціоні людини.

Тестові завдання

1. Електронна формула атома найбільш активного металу:

- (A) $1s^2 2s^1$; (C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;
(B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

2. З водою найбільш енергійно реагує метал:

- (A) цинк; (C) калій;
(B) магній; (D) мідь.

3. Сполукою з іонним типом хімічного зв'язку є:

- (A) H_2S ; (C) CO_2 ;
(B) H_2O ; (D) K_2O .

4. Фенолфталеїном можна розпізнати речовину:

- (A) KOH ; (C) H_2O ;
(B) $Pb(OH)_2$; (D) H_2SiO_3 .

5. Елементом "Е" у схемі перетворень $E \rightarrow E_2O \rightarrow EOH$ може бути:

- (A) K; (C) Al;
(B) Ca; (D) S.

6. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами калій гідроксиду та хлоридної кислоти становлять:

- (A) 7 та 4; (C) 9 та 4;
(B) 7 та 3; (D) 9 та 3.

7. Речовина, під час дисоціації якої утворюється суміш іонів K^+ та Cl^- , за своєю природою є:

- (A) середньою сіллю; (C) кислою сіллю;
(B) кислотою; (D) лугом.

8. У процесі пропускання вуглекислого газу крізь водний розчин калій карбонату утворюється:

- (A) калій гідроксид; (C) калій гідрогенкарбонат;
(B) калій оксид; (D) карбонатна кислота.

9. В результаті гідролізу калій карбонату середовище водного розчину стає:

- (A) лужним; (C) слабкокислим;
(B) сильнокислим; (D) нейтральним.

10. Для підтримки певного значення рН середовища використовують буферні розчини. Вкажіть склад фосфатного буферу:

- (A) $NH_4Cl + NH_4OH$; (C) $Na_2CO_3 + NaHCO_3$;
(B) $CH_3COOH + CH_3COONa$; (D) $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$.

РОЗДІЛ 3. МАГНІЙ

3.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Магній – це хімічний елемент ІА-підгрупи 3-го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Атом Магнію на останньому енергетичному рівні має два неспарених електрони, тому у сполуках він проявляє ступінь окиснення +2 (рис. 3.1). Іон Mg^{2+} має значну поляризуючу дію і здатність до утворення як іонних, так і ковалентних полярних зв'язків, а за рахунок вільної $3d$ -орбіталі – ще й координаційних (за донорно-акцепторним механізмом). В останньому випадку координаційне число Магнію дорівнює 6.

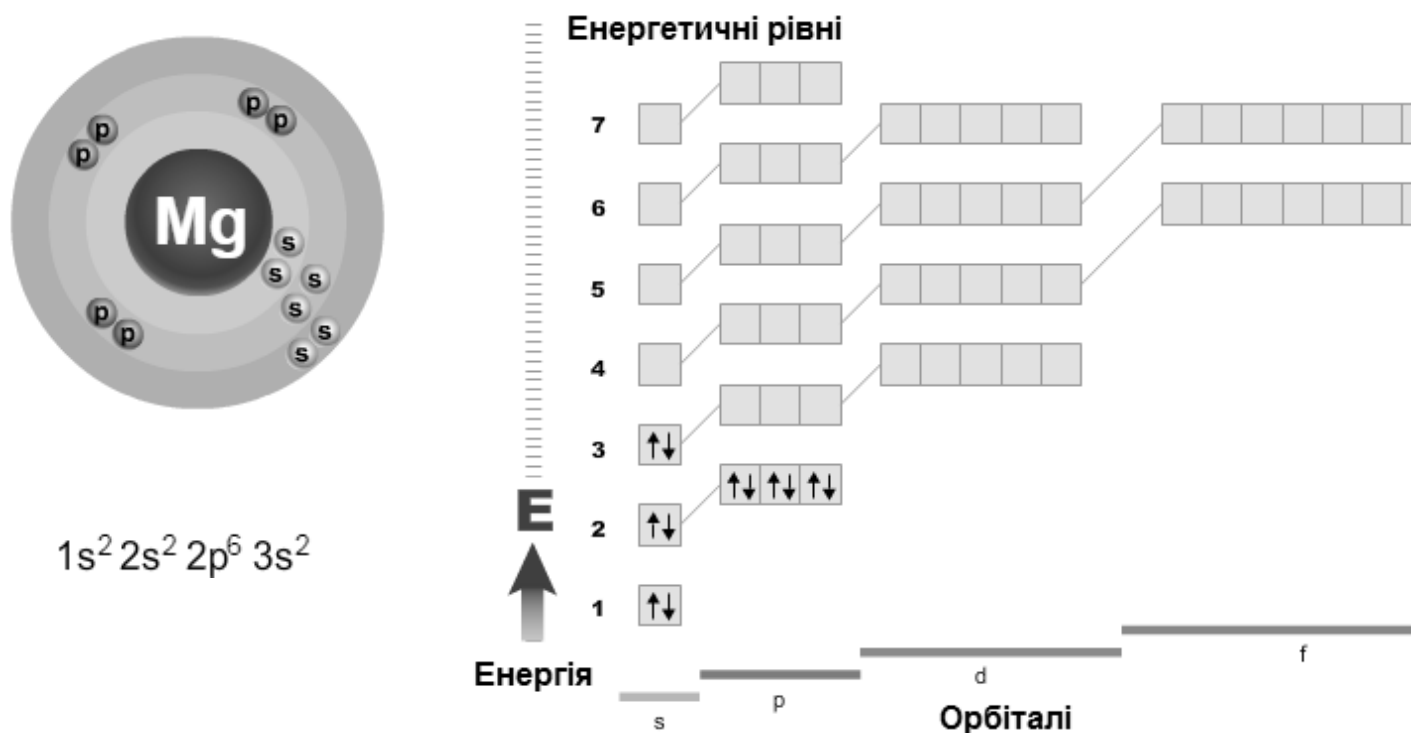


Рис. 3.1. Електронна конфігурація атома Магнію

Магній – це восьмий за розповсюдженістю елемент земної кори (2,35 % за масою). Відомо понад 100 мінералів, до складу яких входить Магній. Він зустрічається у вигляді *магнезиту* $MgCO_3$, *доломіту* $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, *карналіту* $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, *каїніту* $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, *бішофіту*

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. До складу основних порід також входять силікати – *тальк* $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *азбест* $3\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ тощо. Багато Магнію міститься у морській воді (0,12–0,13 %), причому саме іон Mg^{2+} надає їй гіркою присмаку. Цей біоелемент входить до складу хлорофілу (2,7 %), у ґрунтах зустрічається у вигляді хлоридів, сульфатів, карбонатів та алюмосилікатів. Деякі найважливіші властивості Магнію наведені у табл. 3.1.

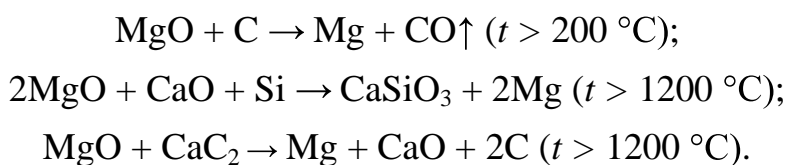
Таблиця 3.1. Властивості Магнію

Вміст у земній корі, мас. %	2,35
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Радіус атома, нм	0,16
Енергія іонізації, еВ	7,64
Густина, г/см ³	1,738
Температура плавлення, °С	651
Температура кипіння, °С	1107
Стандартний електродний потенціал Mg/Mg^{2+} , В	-2,363
Ступені окиснення	0, +2

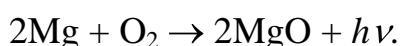
У 1808 році англійський хімік Г. Деві електролізом злегка зволоженої білої магнезії із ртутним катодом отримав амальгаму нового металу, що містила до 3 % магнію. Останній він виділив відгонкою ртуті та назвав *магнезієм*. З тих пір у всіх європейських мовах цей елемент називається саме так, і лише у східних слов'ян – Магнієм; так його назвав Г.І. Гесс у своєму підручнику з хімії, виданому в 1831 році. Металічний магній зміг виділити також французький хімік А.Бюссі (1829 р.). Відомі три стабільні природні ізотопи Магнію: $^{24}_{12}\text{Mg}$ (78,6 %), $^{25}_{12}\text{Mg}$ (10,1 %) та $^{26}_{12}\text{Mg}$ (11,3 %).

3.2. Одержання і властивості

Магній переважно одержують електролізом магній хлориду або зневодненого карналіту ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$) у присутності деяких хлоридів та фторидів. Широко застосовують також реакції карботермічного відновлення:



Хімічні властивості Магнію визначаються здатністю його атома легко віддавати зовнішні електрони та виявляти сильні відновні властивості, поступаючись за своєю активністю лише лужним металам. При цьому більшість бінарних сполук Магнію може бути одержана прямим синтезом із відповідних простих речовин. Такі сполуки містять переважно іонні зв'язки, хоча Магній у деяких випадках схильний до утворення їх ковалентних аналогів. Це сріблясто-білий легкий метал (рис. 3.2), який на повітрі згоряє сліпучим полум'ям із виділенням ультрафіолетових променів

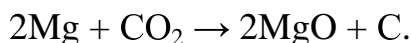


Магній застосовують для виготовлення освітлювальних ракет, трасуючих куль, а також для створення “магнієвих спалахів” під час фотозйомок.

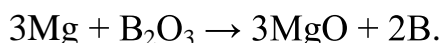


Рис. 3.2. Металічний магній

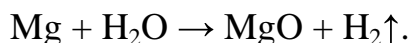
Магній у вигляді стрічки згоряє в атмосфері вуглекислого газу



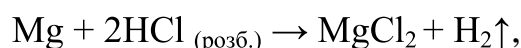
Завдяки високій відновній активності та доступності магнію, його широко застосовують для одержання багатьох простих речовин, наприклад бору:



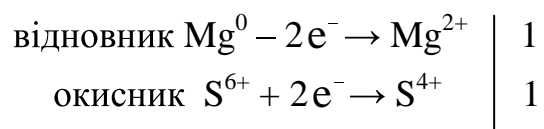
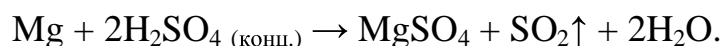
Магній за звичайних умов дуже повільно реагує із водою з виділенням водню; реакція значно прискорюється в разі застосування гарячої води чи водяної пари в умовах кипіння



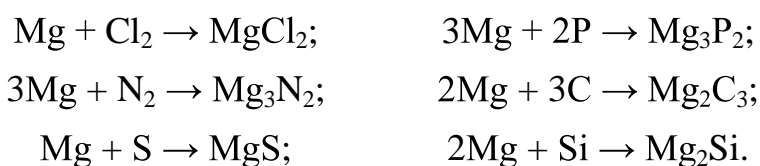
Металічний магній не взаємодіє з лугами, зате легко розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах (крім фторидної)



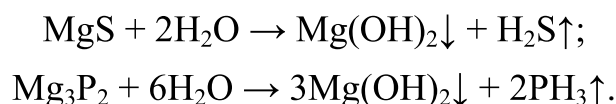
а концентровану сульфатну кислоту відновлює до сульфур(IV) оксиду



За умов високих температур магній реагує з галогенами, азотом, сіркою, фосфором, вуглецем, кремнієм, утворюючи відповідні галогеніди, нітриди, сульфіди, фосфіди, карбіди та силіциди:

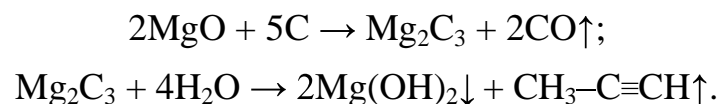


Бінарні сполуки Магнію, взаємодіючи з водою, необоротно гідролізуються:



Магній в процесі нагрівання легко окиснюється воднем з утворенням гідриду MgH_2 . Реакція відбувається за високого тиску та наявності каталізаторів. Водневі сполуки Магнію є твердими безбарвними нелеткими речовинами із яскраво вираженим солеподібним характером. Як і гідриди лужних металів, магній гідрид не є у повній мірі іонною сполукою, а складається переважно із молекул $(\text{MgH}_2)_n$ полімерного типу, займаючи проміжне положення між іонними та ковалентними гідридами.

Магній карбід можна одержати в електричних печах прожарюванням суміші магній оксиду з вугіллям. У результаті гідролізу магній карбіду утворюється відповідний гідроксид та виділяється ацетиленовий вуглеводень:



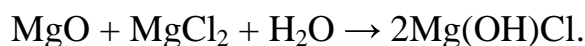
Магній оксид MgO (*палена магнезія*) – це білий тугоплавкий порошок, який одержують прожарюванням магній карбонату (*магнезиту*)



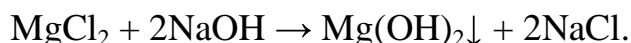
Магній оксид завдяки високій температурі плавлення (~ 3000 °C) застосовують як вогнетривкий матеріал для футерування печей, виготовлення труб, тиглів, цегли тощо. Хімічно чистий магній оксид використовують у медицині

як препарат для внутрішнього застосування проти підвищеної кислотності шлункового соку, під час отруєння кислотами та як проносний засіб.

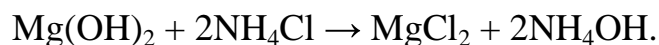
Суміш магній оксиду з концентрованим розчином магній хлориду здатна до твердіння з утворенням міцної поліруючої маси – *магнезіального цементу Сореля*, з якого виготовляють точильне каміння:



Магній гідроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ одержують дією лугів на розчинні солі Магнію:



Ця сполука погано розчиняється у воді, не розчиняється в лугах, проте здатна до взаємодії з кислотами та насиченими розчинами амонійних солей



Солі магнію завжди містяться у природних водах і обумовлюють їх твердість. Магній сульфат у вигляді кристалогідрату $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ використовують у текстильній та паперовій промисловості як протруювач тканин перед фарбуванням, а також у медицині як проносний засіб (*гірка англійська сіль*). Напіввипалений доломіт $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ є засобом для очищення води. Штучно виготовлений магній гідроксокарбонат $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ застосовують у парфумерії для виготовлення пудри, зубних порошків, як наповнювач для фарб, паперу, білих каучуків. Магній хлорид $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можна використовувати як сировину для одержання магнію, магнезіального цементу та холодильних сумішей.

Природний подвійний хлорид, що відповідає за складом карналіту ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), є важливою сировиною для виробництва магнію, його також застосовується як добриво. У вигляді синтетичного препарату має медичне призначення (входить до складу лікувальних купелей); У містах його використовують як засіб для боротьби із ожеледицею.

Цінними промисловими матеріалами є магній силікати – азбест і тальк. *Азбест* $3\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ – мінерал, що має волокнисту структуру. Його використовують як термостійку та хімічно інертну речовину в лабораторній практиці та хімічній промисловості. Із азбесту виготовляють вогнезахисні простирадла, сітки, технічні діафрагми. Азбестовий пил викликає професійне захворювання легень. *Тальк* $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – це м'який, жирний на дотик

мінерал. Застосовується у вигляді пудри як мастило, як присипки на виразки, протидіє злипанню гумових виробів, входить до складу косметичних засобів, наповнювачів для паперу та як носій для отрутохімікатів.

3.3. Біологічна роль Магнію

Магній бере активну участь у ґрунтоутворюючих процесах та засвоюється рослинами переважно у вигляді іонів Mg^{2+} . Треба зазначити, що вміст цього елемента в рослинних організмах є значно меншим порівняно із Нітрогеном, Фосфором та Калієм, проте він входить до складу молекул хлорофілу (рис. 3.3). Крім того, Магній представлений також у структурах *фітину* та *пектинів*. Він активує ферменти, стимулює надходження і засвоєння рослинами Фосфору із ґрунту, разом із Кальцієм та Манганом забезпечує стабільність структури хромосом у клітинах. Магній підвищує захисні реакції рослин, зокрема, посухостійкість. Нестача цього елемента призводить до затримки формування генеративних органів рослин.

Магній належить до основних елементів живлення. Його фізіологічна роль пов'язана із впливом на активність багатьох ферментів. Він виконує важливу функцію у процесах фотосинтезу, бере участь в утворенні АТФ – головного носія енергії рослин, що застосовується для одержання глюкози як першої ланки складного фотосинтетичного ланцюга. Магній впливає на всі процеси у клітинах рослин, де відбувається передача хімічної енергії або її акумуляція (дихання, гліколіз тощо). Він не лише задіяний у синтезі вуглеводів, але і з яким пов'язані різні функціональні групи.

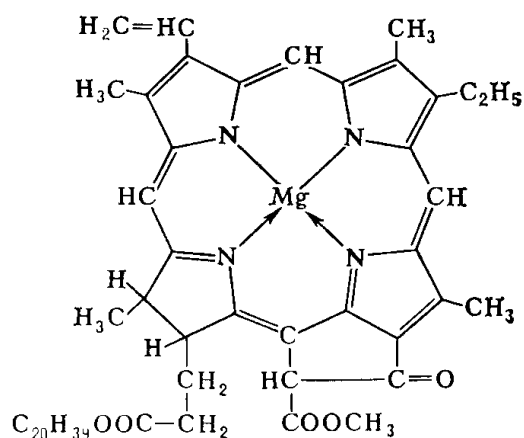


Рис. 3.3. Структура хлорофілу

забезпечує їх транспортування в підземну частину рослин, завдяки чому формується добре розвинена коренева система, а в озимих культур зростає вміст цукрів та підвищується морозостійкість. Також це важлива складова хлорофілу (рис. 3.3), який містить від 15 до 20 % усього Магнію, що засвоюється рослиною. Центральне місце в молекулі хлорофілу належить іону Mg^{2+} ,

Середній вміст Магнію в рослинах становить від 0,5 до 1 %. Магній у вигляді іонів у клітинному соку підтримує осмотичний потенціал. Засвоюється цей елемент лише у формі іонів Mg^{2+} . Він разом із Фосфором накопичується в молодих органах рослин та насінні. На відміну від Кальцію, Магній є більш рухливим і може повторно використовуватися рослиною. Зі старих листків він надходить у молоді, а після цвітіння відбувається відтік Магнію в насіння, де він концентрується переважно в зародку. Тут Магнію міститься більше, а в листках менше, ніж Кальцію. Брак Магнію значніше впливає на врожаї насіння, коренів та бульб, ніж соломи чи гички.

За дефіциту Магнію в рослин погіршується ріст та репродукційний процес, сповільнюється синтез нітрогеновмісних сполук, знижується якість продукції, зменшуються вміст хлорофілу та стійкість до хвороб. Проявляється це у вигляді своєрідного міжпрожилкового хлорозу. Листки при цьому стають плямистими (мармуровість), блідими та жовтуватими. Цей процес починається із країв нижніх листків. У злаків з'являються хлорозні смугасті плями вздовж листової пластинки. Магній у рослин є дуже мобільним та здатним до реутилізації, тому спочатку ці ознаки з'являються на старих листках. Пізніше між прожилками проступають бурі плями, тоді як самі прожилки залишаються зеленими, на відміну від проявів дефіциту Сульфуру. За сильної нестачі Магнію листки взагалі відмирають і опадають, рослина може не плодоносити. Ознаки нестачі Магнію найчастіше проявляються у другій половині вегетації (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Ознаки нестачі Магнію в рослин

Значну потребу в Магнії мають зернові культури, особливо овес, озиме жито та ріпак. Магній сприяє транспортуванню цукрів восени із листя до коренів, унаслідок чого формується потужна коренева система. Оптимальне

живлення цим елементом сприяє накопиченню жирів та ефірних олій. Чутливими до його нестачі є цукрові буряки, картопля та бобові культури, кукурудза, просо, коноплі, сорго. У зернових культур брак Магнію призводить до зниження врожайності, гальмування синтезу білків, зменшення їх вмісту та погіршення якості. У кукурудзи брак Магнію проявляється за несприятливих ґрунтових та кліматичних умов, а також у разі неналежної структури ґрунту, і негативно впливає на процеси цвітіння та запилення, що обмежує зав'язування качанів і формування зерна. У цукрових буряків причиною зниження врожайності може бути брак Магнію, що гальмує накопичення в коренеплодах сахарози та підвищує вміст розчинного Нітрогену. Внесення магнезійних добрив сприяє зростанню вмісту цукру у коренеплодах на 1 %. Магній має вирішальне значення у формуванні врожаю бульб картоплі. Він збільшує їх кількість та посилює синтез крохмалю. Належне забезпечення Магнієм знижує негативний вплив надлишкового живлення Нітрогеном.

У ґрунті Магнію міститься в 5–10 разів менше, ніж Кальцію і Сульфур. Особливо бідними на Магній є сильно опідзолені кислі ґрунти легкого механічного складу. Необхідно зазначити, що цього елемента не вистачає для нормального росту й отримання високих урожаїв навіть на родючих чорноземах і темно-сірих опідзолених ґрунтах. Підвищений вміст Магнію характерний лише для глинистих ґрунтів. Піщані ж ґрунти є ще біднішими на цей елемент, оскільки Магній із них легко видаляється шляхом вимивання. Цей елемент найкраще засвоюється рослинами на нейтральних ґрунтах. Добре відомо, що дефіцит Магнію збільшується після внесення калійних добрив, оскільки ці елементи є взаємними антагоністами: чим більше Калію у ґрунтового розчині, тим менше Магнію вбирає рослина.

Дефіцит Магнію обумовлюється також зменшенням обсягів внесення органічних добрив та використанням високоефективних мінеральних концентратів. Цю проблему найчастіше вирішують за рахунок вапнування ґрунтів. Оскільки Магній позитивно впливає на ріст рослин, то найбільше його потребують саме молоді рослини, а отже, цей елемент треба вносити в основне удобрення, а не лише застосовувати у формі листового підживлення. При цьому глибина внесення у ґрунт має бути 10–20 см.

Іноді нестача Магнію може бути пов'язана з низьким умістом Фосфору в рослині. І навіть якщо немає видимих ознак браку Магнію, все частіше спосте-

рігається висока ефективність удобрення цим елементом. Візуальні ж ознаки дефіциту виявляються лише за великої нестачі, проте набагато раніше від їх проявів спостерігається зниження врожайності рослин та якості сільсько-господарської продукції.

Магній виявляє важливі біологічні ефекти в організмі тварин та людини. Цей елемент у численних процесах підтримує оптимальний рівень Калію та Кальцію. Оскільки Магній бере участь у функціонуванні м'язів та нервової системи, його нестача може призводити до появи оніміння, поколювання і навіть до м'язових судом. Як правило, достатня кількість Магнію в їжі дозволяє підтримувати щільність кісткової тканини, адже близько 60 % Магнію перебуває саме в кістках, а гострий дефіцит цього елемента підвищує їх ламкість та уповільнює ріст скелета. Навіть помірна нестача Магнію може призвести до погіршення стану кісток. До продуктів харчування, що містять найбільше Магнію, належать шпинат, насіння гарбуза, йогурт або кефір, мигдаль, квасоля, авокадо, м'ята, кавун, кедрові горішки, бразильський горіх, какао, насіння соняшника, кріп, базилік, броколі, насіння льону, зелена цибуля, лосось, коріандр та козиний сир (рис. 3.5).



Рис. 3.5. Магній у продуктах харчування

Численні медичні дослідження свідчать про те, що харчування з низьким вмістом Магнію може спричинювати підвищений тиск, а дієта з високим його вмістом може знизити ризик виникнення інсульту на 8 %, а серцевого нападу – на 38 %. Збільшення кількості Магнію у харчовому раціоні покращує роботу імунної системи. Споживання Магнію може значно знизити ризик розвитку цукрового діабету другого типу, тому що Магній відіграє важливу роль у

метаболізмі глюкози. Для цього достатньо збільшити кількість Магнію до споживання всього лише на 100 мг/добу.

Запитання для самоконтролю

1. Чому Магній не відносять до лужноземельних металів? Який ступінь окиснення для нього є найбільш характерним?

2. Наведіть хімічний склад типових мінералів Магнію: а) магнезиту; б) доломіту; в) карналіту; г) каїніту; д) тальку; е) азбесту. Чи є серед них розчинні у воді сполуки?

3. У чому полягає сутність карботермічного відновлення магнію? Охарактеризуйте загальні способи одержання цього металу у промисловості.

4. Порівняйте властивості та реакційну здатність металічних магнію та кальцію. Який із цих металів є хімічно більш активним?

5. Складіть рівняння реакцій утворення та гідролізу магній нітриду. Яких продуктів треба очікувати в результаті перебігу останнього процесу?

6. Як можна пояснити здатність магній гідроксиду до взаємодії з насиченим розчином амоній хлориду виходячи з розчинності обох продуктів реакції? Чи є серед них слабкі електроліти?

7. Що таке тимчасова та постійна твердість води? Наявністю яких солей магнію та кальцію вона обумовлена?

8. Чому для Магнію майже не властиве утворення комплексних сполук? Яким є його координаційне число у молекулі хлорофілу?

9. Наведіть приклади типових зовнішніх ознак магнієвої недостатності в рослин. Яких заходів треба вжити для її попередження? Відповідь поясніть.

10. Яку біологічну роль відіграють іони магнію у процесах життєдіяльності людини та тварин? Наведіть денну норму споживання цього макроелемента.

Тестові завдання

1. Найменший радіус атома серед наведених нижче має хімічний елемент:

(A) Ca;

(C) Ba;

(B) Sr;

(D) Mg.

2. Взаємодія металічного магнію з сульфатною кислотою є реакцією:

(A) сполучення;

(C) заміщення;

(B) обміну;

(D) розкладу.

3. Із розбавленою сульфатною кислотою взаємодіють обидві речовини:

- (A) BaCl₂ та CO₂; (C) H₃PO₄ та NaCl;
(B) Mg та Na₂CO₃; (D) Cu та AgCl.

4. Із утворенням солі та виділенням водню перебігає взаємодія:

- (A) Cu та H₂SO₄ (конц.); (C) Mg та H₂SO₄ (конц.);
(B) Cu та HCl (розб.); (D) Mg та HCl (розб.).

5. Концентрована сульфатна кислота за кімнатної температури реагує з обома речовинами:

- (A) Al та Al₂O₃; (C) Mg та MgO;
(B) Fe та Fe₂O₃; (D) C та CO₂.

6. Реакція іонного обміну перебігає до кінця в результаті випадання осаду нерозчинної у воді речовини в умовах взаємодії:

- (A) Al₂(SO₄)₃ та NaCl; (C) CaCl₂ та HNO₃;
(B) MgSO₄ та NaOH; (D) K₂CO₃ та HCl.

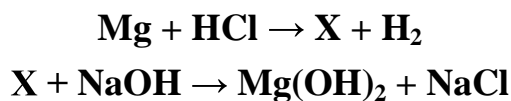
7. Реакція іонного обміну перебігає до кінця в результаті утворення води в умовах взаємодії:

- (A) Ba(OH)₂ та MgSO₄; (C) ZnSO₄ та HCl;
(B) Mg(OH)₂ та H₂SO₄; (D) Na₂CO₃ та KNO₃.

8. Скорочене іонне рівняння $Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$ відповідає взаємодії речовин:

- (A) розчинної солі магнію та розчину кислоти; (C) магній гідроксиду та розчину кислоти;
(B) розчинної солі магнію та луку; (D) нерозчинної солі магнію та луку.

9. Формула речовини “X” у наведених нижче схемах перетворень відповідає:



- (A) MgCl₂; (C) Mg;
(B) MgO; (D) MgH₂.

10. У наведеному рівнянні реакції коефіцієнт перед формулою відновника дорівнює:



- (A) 4; (C) 8;
(B) 6; (D) 10.

РОЗДІЛ 4. КАЛЬЦІЙ

4.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Кальцій – це елемент ІІА підгрупи 4-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Він належить до родини лужноземельних металів. На зовнішньому енергетичному рівні атома Кальцію міститься два спарених s -електрони (рис. 4.1), які він здатен енергійно віддавати в умовах хімічних взаємодій. Таким чином, Кальцій є відновником та у своїх сполуках виявляє ступінь окиснення +2.

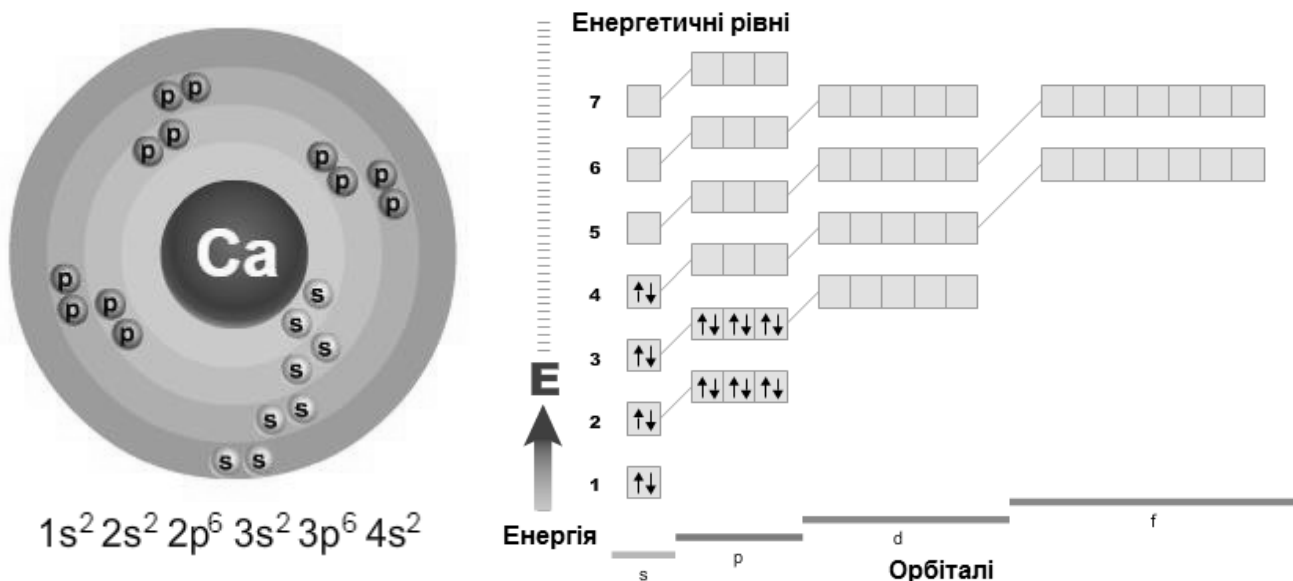
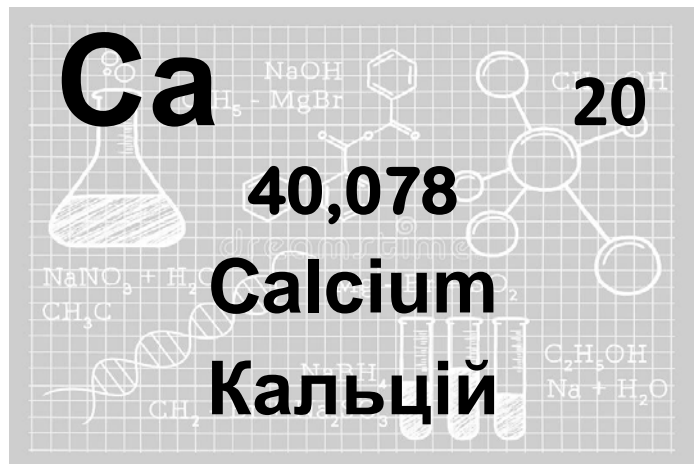


Рис. 4.1. Електронна конфігурація атома Кальцію

Кальцій зустрічається у природі у вигляді суміші шести ізотопів, зокрема: $^{40}_{20}\text{Ca}$; $^{42}_{20}\text{Ca}$; $^{43}_{20}\text{Ca}$; $^{44}_{20}\text{Ca}$; $^{46}_{20}\text{Ca}$ та $^{48}_{20}\text{Ca}$, серед яких найбільш поширеним є $^{44}_{20}\text{Ca}$. Із шести природних ізотопів Кальцію п'ять є цілком стабільними. Шостий ізотоп $^{48}_{20}\text{Ca}$ – найважчий та дуже рідкісний (його ізотопна поширеність становить лише 0,187 %). Деякі найважливіші властивості Кальцію наведені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Властивості Кальцію

Вміст у земній корі, мас. %	3,4
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Радіус атома, нм	0,197
Енергія іонізації, еВ	6,11
Густина, г/см ³	1,55
Температура плавлення, °С	851
Температура кипіння, °С	1482
Стандартний електродний потенціал Ca/Ca ²⁺ , В	-2,866
Ступені окиснення	0, +2

Назва елемента походить від лат. *calx* (у родовому відмінку *calcis*) – “вапно”, “м’який камінь” та була запропонована англійським хіміком Г. Деві. У 1808 році він виділив металічний кальцій електролітичним методом, для чого піддавав електролізу суміш вологого гашеного вапна Ca(OH)₂ із меркурій(II) оксидом HgO на платиновій пластині, яка була анодом. Катодом слугував платиновий дріт, занурений у рідку ртуть. У результаті електролізу утворювалася амальгама кальцію. Видаливши із неї ртуть, Г. Деві одержав метал, названий кальцієм.

Кальцій належить до числа найбільш поширених елементів у природі. Його масова частка в земній корі становить 3,4 %. Через високу хімічну активність Кальцій у вільному стані у природі не зустрічається, він існує лише у вигляді сполук. Більша частина Кальцію міститься у складі силікатів та алюмосилікатів різних гірських порід (граніти, гнейси тощо), особливо – в польовому шпаті – **анортиті** Ca[Al₂Si₂O₈]. Широко розповсюдженими є такі мінерали Кальцію, як **доломіт** CaCO₃ · MgCO₃, **гіпс** CaSO₄ · 2H₂O, **флюорит** CaF₂, **фосфорити** та **апатити** Ca₃(PO₄)₂, **ангідрит** CaSO₄, **азбест** Mg₃Ca(SiO₃)₄, **поліганіт** K₂SO₄ · MgSO₄ · 2CaSO₄ · 2H₂O, **тахгідрит** CaCl₂ · 2MgCl₂ · 12H₂O (рис. 4.2). У вигляді осадових порід сполуки Кальцію представлені крейдою і вапняками, що складаються переважно із мінералу **кальциту** CaCO₃. Інша його кристалічна форма – мармур зустрічається у природі набагато рідше.



а



б



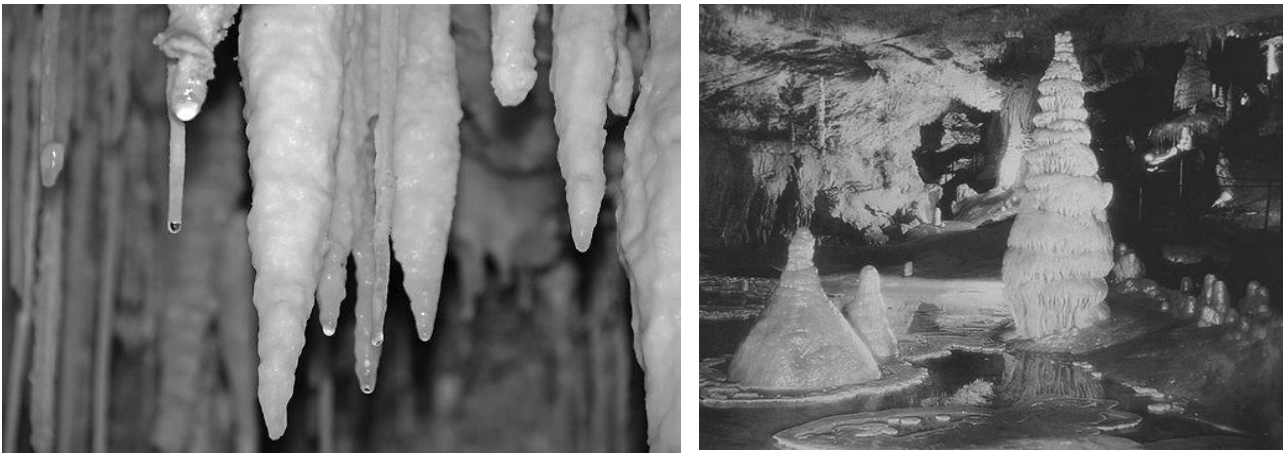
в



г

Рис. 4.2. Природні сполуки Кальцію: мрамур (а); вапняк (б); гіпс (в); фосфорит (г)

Кальцій енергійно мігрує в земній корі, накопичується в різних геохімічних системах та утворює близько 385 різних мінералів, займаючи за цією ознакою четверте місце серед інших елементів. Кальцій накопичується в печерах у вигляді *сталактитів* та *сталагмітів* (рис. 4.3). Слово “сталактит” у перекладі з грецької означає “той, що натік по краплі”. Як відомо, навіть дуже високі кам’яні гори на нашій планеті не є суцільним монолітом – у них присутні мікротріщини, крізь які вода просочується із поверхні гори в печери. При цьому вода проходить крізь товщу порід дуже повільно – окремими краплями, які поступово вимивають Кальцій. Саме в такий спосіб утворюються сталактити. Крапаючи на підлогу печери, вода приносить із собою кристали кальцієвих солей, які починають вибудовувати сталагміт. Останні зазвичай бувають навіть більш товстими, ніж сталактити, оскільки вода під час падіння схильна до розбризкування, за якого окремі кристали розсипаються довкола.

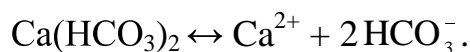


а

б

Рис. 4.3. Кальцій у природі у вигляді сталактитів (а) та сталагмів (б)

У природній міграції Кальцію істотну роль відіграє “карбонатна рівновага”, пов’язана з оборотною реакцією взаємодії кальцій карбонату з водою та вуглекислим газом із утворенням розчинного гідрогенкарбонату:



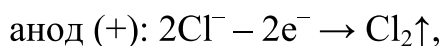
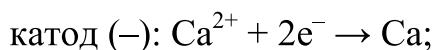
Рівновага зміщується ліворуч чи праворуч залежно від концентрації вуглекислого газу. У біосфері сполуки Кальцію перебувають практично у всіх тваринних і рослинних тканинах. Значна кількість Кальцію входить до складу живих організмів. Наприклад, гідроксилапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ є основою для побудови кісткової тканини хребетних, у тому числі й людини; із кальцій карбонату CaCO_3 складаються мушлі та панцирі багатьох безхребетних, а також яєчна шкаралупа.

Кальцій у розчиненому вигляді надходить до організму рослин через коріння. Тварини отримують його під час споживання води та їжі, а згодом повертають цей елемент у ґрунт (коли розкладаються мертві організми). Як уже було зазначено раніше, Кальцій входить до складу скелетів і мушель у вигляді кальцій карбонату. Після відмирання тварин мушлі та панцирі накопичуються на дні ставків, озер і морів та зрештою перетворюються на материнську породу. Далі поверхневі та ґрунтові води розчиняють сполуки Кальцію, і цикл повторюється знову. При цьому вивільнення Кальцію тісно пов’язане із аналогічними процесами, властивими для Карбону, оскільки Кальцій зазвичай існує у вигляді саме кальцій карбонату.

У живих тканинах людини і тварин міститься від 1,4 до 2,0 % Кальцію за масою; у тілі середньостатистичної людини вагою 70 кг уміст цього елемента становить майже 1,7 кг (переважно у складі міжклітинної речовини кісткової тканини). Кальцій є необхідним елементом для підтримки процесів життєдіяльності організму, його іони беруть активну участь в обміні речовин. Добова потреба людини в Кальції становить близько 0,7 г.

4.2. Одержання і властивості

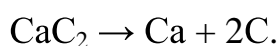
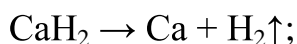
Кальцій одержують електролізом розплавленого кальцій хлориду в суміші з флюсами – кальцій фторидом чи калій хлоридом (їх присутність є необхідною для зниження температури плавлення):



або алюмотермічним відновленням

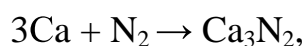
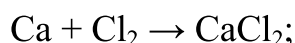
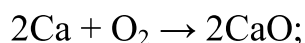


Для одержання металічного кальцію використовують також процеси термічної дисоціації:

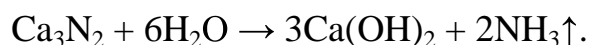


Кальцій високої чистоти отримують у техніці шляхом нагрівання кальцій хлориду з металічним алюмінієм. Алюміній хлорид, що утворюється при цьому, підлягає видаленню, а кальцій – подальшому очищенню у вакуумі.

Чистий кальцій являє собою білий, блискучий, твердий та ковкий метал, який на повітрі вкривається оксидною плівкою. У звичайних умовах кальцій взаємодіє з киснем та галогенами, а із азотом повітря може реагувати навіть за звичайної температури, утворюючи кальцій нітрид:



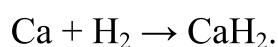
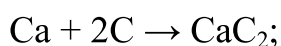
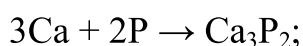
який легко розкладається водою із виділенням амоніаку



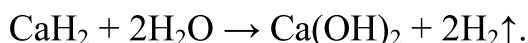
Металічний кальцій використовують у металургії для одержання таких

металів як уран, торій, ванадій, хром, цирконій, гафній та ін. Сплави кальцію зі свинцем використовують для виготовлення акумуляторних пластин. Додатки кальцію до алюмінієвих сплавів підвищують їх електропровідність. Сплави кальцію із цинком та алюмінієм застосовують як антикорозійні протектори.

Більшість сполук Кальцію мають іонну будову. Кальцій легко витісняє водень із розбавлених кислот (крім нітратної). Він безпосередньо з'єднується із Фосфором, Карбоном та Гідрогеном, утворюючи відповідні фосфіди, карбіди та гідриди, наприклад:



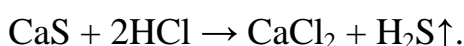
Кальцій гідрид легко розкладається водою із виділенням водню



Кальцій сульфід CaS – це тверда речовина білого кольору. Його одержують технічною переробкою природних сульфатів за температури близько 800 °С:



Ця сполука є дуже стійкою до нагрівання за умов відсутності кисню повітря. Із кислотами реагує з утворенням гідроген сульфід

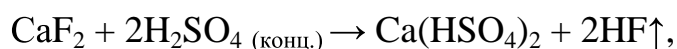


У розчині нейтральні сульфідні практично повністю гідролізуються



Крім нормальних сульфідів, відомі також полісульфіди кальцію, які застосовують як сильнодіючий засіб для зняття ворса зі шкіри.

Галогеніди кальцію схильні до утворення кристалогідратів, чим пояснюється їх висока гігроскопічність. Зокрема, **кальцій хлорид** CaCl₂ застосовується як активний зневоднюючий засіб. У прокаленому вигляді він інтенсивно поглинає воду. **Кальцій фторид** CaF₂ є вихідною сировиною для добування фторидної (плавикової) кислоти



а також застосовується як флюс у чорній та кольоровій металургії.

Крім галогенідів, відомі й інші солі Кальцію. Більшість із них є малороз-

чинними: сульфати, карбонати, фосфати, арсенати, оксалати. Кальцій нітрат містить кристалізаційну воду – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; кальцій сульфат кристалізується із двома молекулами води – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, він є сировиною для одержання в'язучих речовин на основі гіпсу.

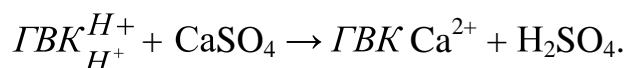
Найбільше практичне значення має **кальцій карбонат** CaCO_3 . Із вапняку та кальциту, які містять включають цю речовину, одержують різні сорти вапна – повітряне, гідравлічне, негашене, гашене. Кальцій карбонат є сировиною для виробництва багатьох сортів цементу (портландцементу, глиноземистого, романцементу та ін.).

Кальцій карбонат та доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ є основними речовинами для хімічної меліорації ґрунтів, з метою ліквідації надлишкової кислотності ґрунтового розчину (**вапнування**) або усунення його надлишкової лужності (**гіпсування**).

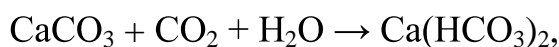
Вапнування полягає у взаємодії кальцій карбонату із катіонами H^+ ґрунтового вбирального комплексу (**ГВК**):



Гіпсування полягає у внесенні у ґрунт гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Унаслідок його часткової розчинності відбувається реакція:



Кальцій карбонат CaCO_3 під дією надлишку карбон(IV) оксиду легко переходить у гідрокарбонат

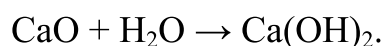


який добре розчиняється у воді, надаючи їй **тимчасової твердості**.

Під час нагрівання кальцій карбонату відбувається його термічна дисоціація



у результаті чого утворюється **кальцій оксид** CaO (**негашене вапно**) – біла тугоплавка речовина (рис. 4.4а), яка має основний характер та енергійно взаємодіє з водою (цей процес має назву “гасіння вапна”), перетворюючись на **кальцій гідроксид** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або **гашене вапно** (рис. 4.4б):



У процесі розкладання кальцій карбонату в умовах вакууму за температур 450–750 °С одержують кальцій оксид із особливо високою реакційною здатністю, що обумовлена, насамперед, розвиненою внутрішньою поверхнею зразків, пористість яких становить більше 50 %.

Якщо під час гасіння вапна замінити воду розчином натрій гідроксиду, то утворюється так зване *натронне вапно* (суміш $\text{Ca}(\text{OH})_2$ із NaOH), яке застосовують для активного поглинання вуглекислого газу.



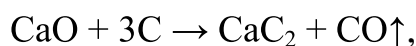
a



б

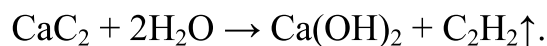
Рис. 4.4. Кальцій оксид (а) та кальцій гідроксид (б)

Кальцій оксид у процесі взаємодії з кислотами утворює відповідні солі, а від взаємодії кальцій оксиду із вугіллям утворюється *кальцій карбід* CaC_2 :



Реакція відбувається із поглинанням значної кількості теплоти; її зазвичай проводять у електричних печах за температури вище 2000 °С.

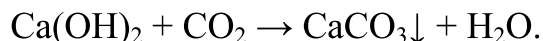
Кальцій карбід розкладається водою із виділенням ацетилену



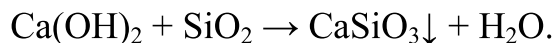
Згоряння ацетилену в кисні дає полум'я з температурою близько 3150 °С. Цей ефект активно використовують для різання та зварювання металів. Крім того, кальцій карбід знаходить широке практичне застосування як ефективний відновник у високотемпературних металургійних процесах.

Кальцій гідроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – це сильна основа, добре розчинна у воді. Суспензію кальцій гідроксиду ще називають *вапняним молоком* та використовують у будівництві як в'язучий матеріал для скріплення цегли і штукатурки. Кальцій гідроксид активно поглинає вуглекислий газ із повітря та

перетворюється на кальцій карбонат



Із часом міцність кладки зростає внаслідок взаємодії кальцій гідроксиду із піском з утворенням відповідного силікату:



Прозорий розчин кальцій гідроксиду називають також *вапняною водою*.

Катіони Ca^{2+} утворюють ряд комплексних сполук із О- та N-донорними лігандами. Комплексними сполуками катіонного типу можна вважати кристалогідрати, наприклад $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Зневоднені солі Кальцію здатні також приєднувати амоніак з утворенням відповідних аміакатів типу $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$. Ці сполуки можуть існувати лише у твердому стані, а у водних розчинах легко розкладаються.

4.3. Біологічна роль Кальцію

У біологічному кругообігу сполуки Кальцію посідають чільне місце. Цей елемент бере участь у процесах ґрунтоутворення, покращує структуру ґрунтів, впливає на активну реакцію їх середовища та рухомість деяких важливих елементів. Він сприяє фіксації атмосферного азоту, мінералізації органічних сполук та вивільненню з них різноманітних поживних речовин. Цей елемент бере участь у синтезі білків, сприяє утворенню хлорофілу, впливає на переміщення асимілятів у рослинах. Кальцій нейтралізує щавлеву (оксалатну) кислоту, яка утворюється під час розкладання білків, переводячи її в нерозчинну форму – *кальцій оксалат* CaC_2O_4 .

Кальцій потрібен для нормального росту надземних органів та коренів рослин. Потреба в ньому виникає вже у фазі проростання. За умов сильного дефіциту Кальцію, особливо в тих випадках, коли у ґрунтовому розчині переважають одновалентні катіони (H^+ , Na^+ , K^+) або катіони Mg^{2+} , порушується фізіологічна рівновага. При цьому корені зупиняють свій ріст та потовщуються, кореневі волоски руйнуються, а стінки клітин слизнуть – живі тканини перетворюються на ослизлу безструктурну масу. Таким чином, Кальцій забезпечує розвиток кореневої системи, сприяє формуванню корневих волосків, за допомогою яких із ґрунту до рослин надходить основна маса води і розчинених у

ній поживних речовин. Кальцій потрібен рослині постійно. Він накопичується переважно в старих листках і не може повторно використовуватися, через що молоді листки іноді вкриваються світло-жовтими плямами (хлороз) та можуть загинути.

Роль Кальцію тісно пов'язана із процесами фотосинтезу, оскільки цей макроелемент поліпшує синтез зеленого пігменту – хлорофілу. Кальцій активує ферменти, посилює обмін речовин, позитивно впливає на процеси перетворення нітрогеновмісних сполук. Важлива роль належить Кальцію в утворенні клітинних оболонок та підтриманні кислотно-лужної рівноваги (буферності) рослинних організмів. Він впливає на обмін вуглеводів і білків, забезпечуючи більш активне їх транспортування, входить до складу пектинових речовин та деяких інших органічних сполук. Цей макроелемент нейтралізує важкі метали ґрунтів, підвищує в'язкість цитоплазми, сприяє кращій посухостійкості рослин.

У рослинних організмах Кальцій, як правило, перебуває у формі солей *пектинової кислоти* – сульфатів, карбонатів, фосфатів, а також кальцій оксалату, при цьому значна кількість Кальцію (від 20 до 65 %) перебуває в розчинній формі. За наявності нітратів у ґрунтового розчині зростає проникність цього елемента до рослин зростає, а у присутності амоніачного Нітрогену (NH_4^+) знижується внаслідок антагонізму між катіонами. Надходженню Кальцію в рослини заважають також іони Гідрогену, особливо у випадку їх надмірної концентрації.

Різні культури мають значні відмінності щодо кількості споживання Кальцію. Найбільше Кальцію потребують капуста, люцерна, конюшина. Ці культури характеризуються дуже високою чутливістю до підвищеної кислотності ґрунту, але потреба рослин у Кальції та рівень їх здатності до сприйняття кислотності ґрунтів не завжди збігаються. Наприклад, зернові культури мало засвоюють Кальцію, проте жито і овес добре витримують кислу реакцію ґрунту, тоді як ячмінь і пшениця – дуже погано. Картопля і люпин є нечутливими до високої кислотності, хоча Кальцію споживають дуже багато. При цьому втрати елемента відбуваються не стільки внаслідок винесення з урожаєм (Кальцію у насінні міститься менше, ніж Магнію, і він повертається у ґрунт із листками та стеблами), скільки в результаті процесів вилугування. У разі внесення

фізіологічно кислих мінеральних добрив в умовах вологого клімату втрати Кальцію можуть становити від 0,6 до 2,0 ц/га і більше.

Нестача Кальцію спричиняє:

– втрату гумусу, внаслідок чого погіршуються фізичні, фізико-хімічні та біологічні властивості ґрунтів, зокрема збільшується його питома щільність; погіршується структура, буферність; зменшується забезпеченість елементами мінерального живлення та ступінь насиченості основами; збільшується кислотність; знижується інтенсивність біологічних процесів; сповільнюється розкладання рослинних решток;

– погіршення стійкості проти грибкових захворювань;

– зменшення ефективності мінеральних добрив на 30–50 % залежно від рівня кислотності ґрунту;

– зниження врожайності культур.

Симптомами нестачі Кальцію в рослин є такі (рис. 4.5):

– буріють прожилки на листках, тому що провідні пучки забиваються бурими продуктами розпаду клітковини;

– характерним є скручування листків по краях та ушкодження бруньок;

– затримується ріст листків, на них з'являються світло-жовті плями (хлороз), після чого молоді листки відмирають;

– старі листки залишаються нормальними, проте Кальцій не реутилізується, тобто не піддається повторному використанню, оскільки він майже не рухається із нижньої частини рослин до точок росту.



Рис. 4.5. Ознаки нестачі Кальцію в рослинах

Овочеві культури концентрують у собі Кальцій у 20–30 разів більше, ніж злакові, особливо це стосується зелених культур: шпинату, салату та щавлю.

Переміщення Кальцію всередині рослин є обмеженим, тому цей елемент відносять до малорухомих та таких, що не підлягають реутилізації.

Кальцій міститься у всіх тканинах та рідинах тваринних і рослинних організмів та впливає на переважну більшість біохімічних процесів. За своїми Властивостями у живих системах цей біометал є універсальним.

У порівнянні з іншими металами, Кальцію у живих організмах міститься значно більше. Майже 99 % усієї його кількості міститься в кістковій тканині та зубах, інших тканинах та органах (0,07–0,14 %), крові (2,25–2,50 ммоль/л або 90 мг/л), із них 40–45 % зв'язані з білками плазми, 8–10 % знаходяться у вигляді комплексів (наприклад, із цитрат-іонами) та 45–50 % – у вигляді катіону Ca^{2+} .

Добова потреба в Кальції для дорослих складає 800 мг, дітей – 1 г, підлітків – 1,4 г, вагітних та лактуючих жінок – 1,5–2,0 г. Потреба зростає з підвищенням потовиділення, тривалим споживанням гормональних засобів, захворюваннями крові, кишківника, нирок, ендокринних залоз, алергічними захворюваннями та за умов підвищеної рухової активності. Нестача спричиняє важкі нервові розлади, які супроводжуються судомою, підвищенням збудливості, розм'якшенням кісток (рахіт), остеопорозом, захворюваннями парашитовидних залоз та наднирників. Надлишок Кальцію спричиняє сечокам'яну хворобу, гіперкальціємію, що супроводжується нудотою, втратою апетиту, судомою та частим сечовиділенням, може спостерігатися утворення пухлин у легенях та в молочних залозах.

Кальцій відіграє надзвичайно важливу роль для всіх форм життя і є основним елементом кісткової тканини $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ та зубів $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, що посилює їх міцність, та сприяє відновленню клітин усього організму, оскільки є важливим компонентом ядра, клітинних та тканинних рідин, а також спричиняє “злипання” клітин у процесі утворення тканини. Завдяки високій біологічній активності Кальцій виконує в організмі функції регулятора внутрішньоклітинних процесів, сприяє проникності клітинних мембран, нервовій провідності та м'язовим скороченням; забезпечує нормалізацію роботи ендокринних залоз, підвищення стійкості організму до інфекцій, підтримку стабільної серцевої діяльності (збудження та регуляція), формування кісткової тканини, мінералі-

зацію зубів, участь у процесах зсідання крові.

Кальцій входить до складу багатьох біомолекул, утворюючи зв'язки із аніонами фосфатної, карбонатної та органічних кислот. Обмін Кальцію в організмі відбувається під впливом біологічно активних речовин, серед яких найбільш важливими вважають вітаміни групи *D* (*кальціфероли*), що утворюються із провітаміну (форма I, рис. 4.6), який міститься у шкірі людини, під дією ультрафіолетових променів (процес утворення засмаги). Основна функція вітаміну *D* – це підтримка в організмі постійної концентрації іонів Ca^{2+} та Фосфору, що здійснюється завдяки участі в регулюванні процесів всмоктування цих елементів у кишківнику, мобілізації Кальцію із скелета шляхом розсмоктування передутвореної кісткової тканини та реабсорбції в ниркових каналцях. Недостатній вміст цього вітаміну сповільнює надходження Кальцію в кісткову тканину, що призводить до розвитку рахіту та інших порушень, пов'язаних із розм'якшенням кісток.

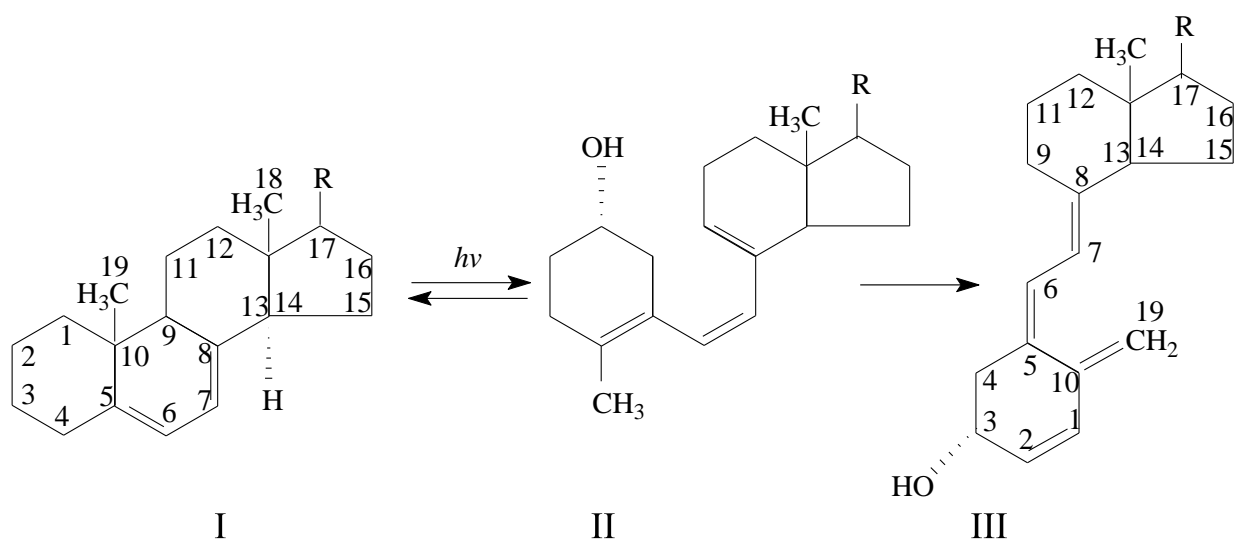


Рис. 4.6. Синтез кальціферолів (III) із провітамінів (I) через стадію утворення відповідних інтермедіатів (II)

Стійкість скелета залежить також від дії на нього сили гравітації, що є абсолютно природною в земних умовах, але відсутня в умовах невагомості. У поєднанні з недостатньою руховою активністю в космосі порушується фосфорно-кальцієвий обмін, а тому до меню космонавтів включають спеціальні компоненти, збагачені Кальцієм. Особлива роль належить Кальцію в механізмі м'язового скорочення. Цей процес є при взаємодії двох основних м'язових

білків – *міозину* та *актину*. У результаті приєднання іонів Кальцію актин здатний взаємодіяти із міозином з утворенням актоміозину, який виконує роль каталізатора розщеплення АТФ. У результаті цього процесу вивільнюється енергія для м'язового скорочення.

Сполуки Кальцію широко застосовують у фармації та медицині. Дрібно-дисперсний синтетичний *кальцій карбонат* використовують у виробництві косметичних засобів. Осаджений CaCO_3 має виражену антацидну активність, підсилює секрецію шлункового соку, входить до складу зубних порошків. *Кальцій хлорид* CaCl_2 у вигляді 10 %-вих водних розчинів застосовують у разі таких станів, які пов'язані з посиленням виведенням Кальцію із організму (наприклад, за тривалої іммобілізації хворих), під час алергічних захворювань та ускладнень, пов'язаних із прийомом деяких ліків (сироваткова хвороба, кропивниця, сінна лихоманка, ангіоневротичний набряк), за васкулітів (для зменшення проникності судинних стінок), у разі отруєння солями Магнію, токсичних уражень печінки, недостатньої функції паращитовидних залоз, що супроводжуються тетанією або спазмофілією.

Природний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ використовують для одержання алебастру $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або напівводного гіпсу, який під час змішування з водою легко твердне, перетворюючись знову на гіпс, що використовують накладаючи гіпсові пов'язки. Кальцій глюконат та кальцій лактат за дією на організм є близькими до кальцій хлориду, хоча і мають меншу місцево-подразнювальну дію (їх застосовують внутрішньо в тих самих випадках, що і кальцій хлорид). Кальцій глютамат використовують у разі психічних розладів. Кальцій глюконат, лактат, глютамат та гліцерофосфат застосовують як загальнозміцнюючі засоби за недостатнього харчування, перевтоми, виснаження нервової системи, рахіту. Кальцій пангамат (вітамін B_{15}) сприятливо впливає на метаболізм, покращує ліпідний обмін, збільшує засвоєння кисню тканинами, підвищує вміст креатинфосфату в м'язах, глікогену в печінці та є одним із засобів комплексної терапії атеросклерозу, хронічного гепатиту, хронічної алкогольної інтоксикації, сверблячого дерматиту. Штучні радіоактивні ізотопи Кальцію використовують, вивчаючи обмін цього макроелементу.

Кальцій у великих кількостях міститься в багатьох харчових продуктах та

щодня надходить в організм із їжею. Значна його кількість міститься в молочних продуктах (вершки, молоко, сир). У менших концентраціях він присутній у городній зелені (петрушка, шпинат), овочах (боби, квасоля, цибуля), горіхах, рибі (сардини, лосось), гречаній та вівсяній крупах, насінні соняшнику, сухофруктах (рис. 4.6). Добова потреба організму (800–1500 мг), як правило, покривається за рахунок їжі. Біологічна засвоюваність Кальцію становить 25–40 %. При цьому він практично не втрачається із кулінарною обробкою, хоча і може самочинно вимиватись із кісткової тканини (до 700 мг на добу). У процесі виготовлення кальційвмісних лікарських препаратів та дієтичних добавок до їжі використовують солі кальцію: цитрати, гліцерофосфати, аспартати або їх комбі-націю із вітаміном *D*, який разом із продуктами, що створюють кисле середовище у кишківнику (квашена капуста, лимонний сік), сприяє засвоєнню Кальцію. Запобігає цьому процесу надлишок Фосфору, Магнію, Феруму, а також продукти харчування із великим вмістом жирів, смажене м'ясо, злаки, щавель, шпинат, какао, висівки.



Рис. 4.6. Кальцій у продуктах харчування

До факторів, що стримують засвоєння Кальцію, належить **фітинова кислота**, на яку багаті хлібні злаки – жито, пшениця, овес. Аналогічно діють і сполуки Фосфору. Оптимальне співвідношення Кальцію і Фосфору має становити не менше (1:1). Стримує засвоєння Кальцію і щавлева кислота, на яку

багаті шпинат та ревінь. Саме тому ці рослини, навіть маючи загальний вміст Кальцію у 70–100 мг/100 г, не можуть бути надійним його джерелом для організму людини. Антагоністом Кальцію може стати і надлишок Калію. Але особливу небезпеку для створення кальцієвого дефіциту становить ненормоване споживання жирів, що призводить до переведення Кальцію у форму нерозчинних солей.

Овочі не належать до продуктів із високим вмістом органічного Кальцію, за винятком капусти листової, савойської, броколі, кропу, петрушки, хрону, селери, проростків насіння різних рослин та цибулі-порей. Достатньо велика кількість Кальцію знаходиться у стиглому насінні бобових – гороху, сої, квасолі. Найменше його у цибулі, буряку столовому, помідорах, кукурудзі цукровій. Незважаючи на невеликі кількості Кальцію, в овочах він знаходиться переважно в органічній формі та оптимальному поєднанні з іншими макро- та мікроелементами. Окрім вмісту Кальцію, важливо знати також і ступінь його засвоєння організмом. Найкраще Кальцій засвоюється із броколі та листової капусти (58–62%), тоді як із капусти білокачанної уже на 53%. У більшості овочів цей показник не перевищує 20–40%, хоча існують рослини із дуже низьким ступенем засвоєння, наприклад, у шпинату – лише 5,1%.

Запитання для самоконтролю

1. Які хімічні елементи відносять до лужноземельних металів та який ступінь окиснення для них є найбільш характерним?
2. Складіть повну електронну конфігурацію атома Кальцію. До якої електронної родини слід віднести цей елемент?
3. Наведіть приклади типових мінералів та гірських порід, що містять у своєму складі Кальцій. Які з них мають найбільше промислове значення?
4. Що таке флюси та яке функціональне призначення вони мають у чорній та кольоровій металургії? Наведіть приклади.
5. Що таке твердість води? Наявністю яких солей вона обумовлена? Перелічіть основні методи, якими слід скористатися для її усунення.
6. Чому для Кальцію майже не властиве утворення комплексних сполук?

Наведіть приклади природних хелатуючих агентів, здатних до активного зв'язування іонів Ca^{2+} .

7. Яку роль відіграють іони кальцію у процесах життєдіяльності людини, рослин та тварин? Відповідь поясніть.

8. Яким є середній вміст Кальцію у продуктах харчування рослинного та тваринного походження? Наведіть денну норму споживання людиною цього макроелемента.

9. Які види технологічної обробки сировини та харчових продуктів сприяють втраті Кальцію та яких заходів треба вжити, щоб запобігти цим процесам?

10. Наведіть приклади взаємодій Кальцію з вітамінами, біологічна роль яких у організмі людини має принципове значення.

Тестові завдання

1. Найменший радіус атома серед наведених нижче має хімічний елемент:

- (A) Ca; (C) Ba;
(B) Sr; (D) Ra.

2. Природною сировиною для промислового виробництва негашеного вапна може бути:

- (A) вапняк; (C) апатит;
(B) гіпс; (D) доломіт.

3. Формули основного, кислотного та амфотерного оксидів утворюють таку послідовність:

- (A) CaO , CO_2 , BeO ; (C) Fe_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 ;
(B) MgO , K_2O , Al_2O_3 ; (D) CO_2 , SO_3 , ZnO .

4. Для отримання вуглекислого газу в лабораторії зазвичай застосовують реакцію:

- (A) термічного розкладу вапняку; (C) горіння деревного вугілля;
(B) окиснення карбон(II) оксиду; (D) взаємодії крейди з хлоридною кислотою.

5. Під час кип'ятіння водного розчину $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ причиною появи каламуті є:

- (A) зменшення розчинності кальцій гідрогенкарбонату у воді; (C) утворення нерозчинного кальцій карбонату;
(B) виділення вуглекислого газу; (D) випаровування води.

6. У процесі пропускання вуглекислого газу крізь водну суспензію кальцій карбонату утворюється:

- (A) кальцій гідроксид; (C) кальцій гідрогенкарбонат;
(B) кальцій оксид; (D) карбонатна кислота.

7. Елементом "Е" у схемі перетворень $\text{E} \rightarrow \text{EO} \rightarrow \text{E}(\text{OH})_2$ може бути:

- (A) Zn; (C) Al;
(B) Na; (D) Ca.

8. Реакція іонного обміну перебігає до кінця в результаті виділення газу в умовах взаємодії:

- (A) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та H_2SO_4 ; (C) CaCO_3 та HCl ;
(B) KOH та $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; (D) Na_2CO_3 та CaCl_2 .

9. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами кальцій хлориду та аргентум нітрату становлять:

- (A) 9 та 4; (C) 12 та 4;
(B) 9 та 3; (D) 12 та 3.

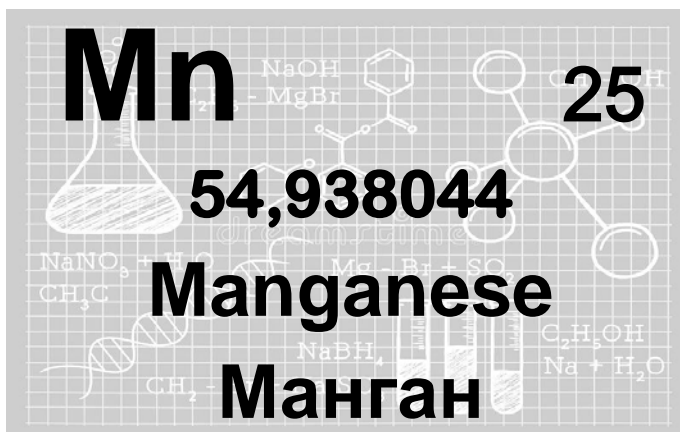
10. Присутність кальцій гідроксиду у водному розчині можна довести за допомогою:

- (A) лакмусу та HNO_3 ; (C) фенолфталеїну та HCl ;
(B) лакмусу та CO_2 ; (D) фенолфталеїну та NH_3 .

РОЗДІЛ 5. МАНГАН

5.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Манган належить до VIIB підгрупи 4-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Він є представником родини *d*-елементів. На зовнішньому енергетичному рівні атома Мангану знаходиться два *s*-електрони, а на передзовнішньому відбувається заповнення *d*-підрівня (рис. 5.1). Валентними в нього є $(n-1)d^5ns^2$ -електрони.



Найбільш характерними ступенями окиснення Мангану є такі: +2, +4 та +7, хоча існують також і менш стійкі сполуки цього елемента, де він має ступені окиснення +3 та +6.

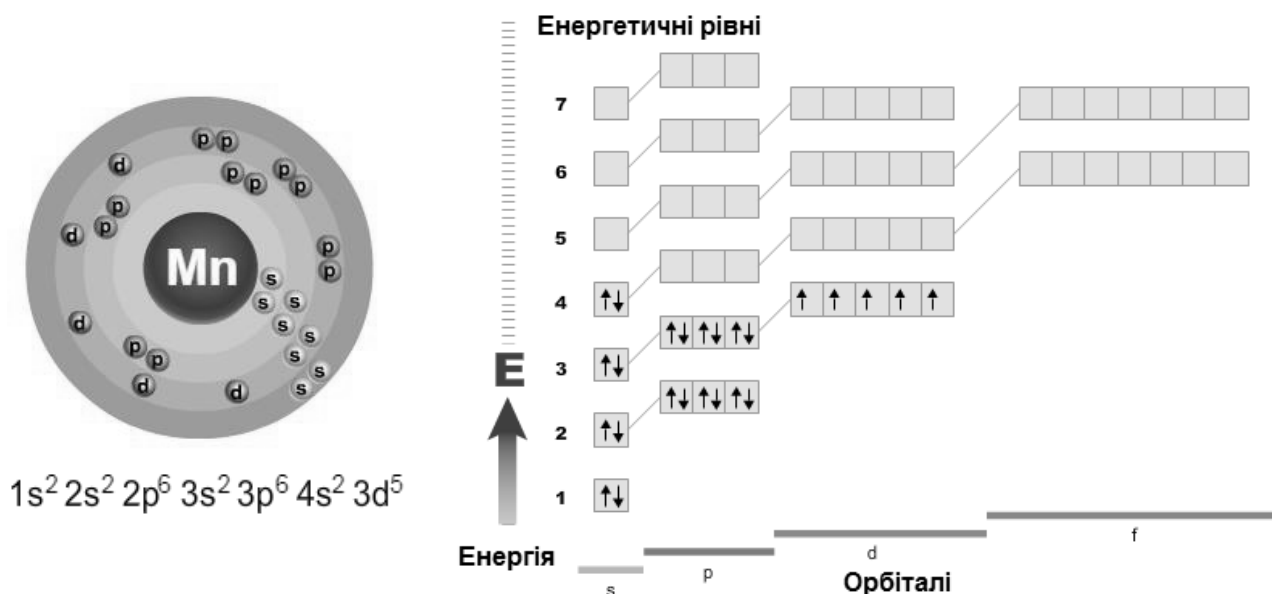


Рис. 5.1. Електронна конфігурація атома Мангану

У природі Манган зустрічається у вигляді одного стабільного ізотопу $^{55}_{25}\text{Mn}$. Із штучних радіоактивних ізотопів Мангану найважливішим вважається $^{52}_{25}\text{Mn}$ ($T_{1/2} = 2,57$ год).

У вільному стані у природі Манган не зустрічається. Він входить до складу значної кількості мінералів, переважно окисного типу. Із них найбільш

розповсюдженими є: *піролюзит* MnO_2 , *бруніт* MnO_3 , *гаусманіт* $MnCO_3$, *марганцевий блиск* MnS , *манганіт* $MnO(OH)$. В Україні є Нікопольське родовище марганцевої руди із загальним вмістом MnO до 55 %, що вважається одним з найбільших у світі. Деякі найважливіші властивості Мангану наведені у табл. 5.1.

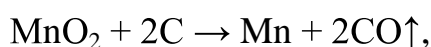
Таблиця 5.1. Властивості Мангану

Вміст у земній корі, мас. %	0,09
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
Радіус атома, нм	0,130
Енергія іонізації, еВ	7,81
Густина, $г/см^3$	8,96
Температура плавлення, $^{\circ}C$	1245
Температура кипіння, $^{\circ}C$	2130
Стандартний електродний потенціал Mn/Mn^{2+} , В	-1,05
Ступені окиснення	0, +2, +3, +4, +6, +7

У вільному компактному стані марганець являє собою сріблясто-білий метал, досить крихкий, зовні нагадує залізо, але твердіший. За температури до $1150^{\circ}C$ існує у вигляді чотирьох алотропних модифікацій.

5.2. Одержання і властивості

Раніше металічний марганець одержували відновленням манган(IV) оксиду вуглецем

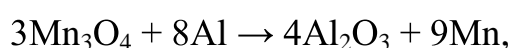


але отриманий у такий спосіб метал завжди мав домішки манган карбіду Mn_3C .

Наприкінці XIX ст. широкого розповсюдження набув алюмотермічний метод одержання марганцю, однак за таких умов піролюзит взаємодіяв із металічним алюмінієм надто активно, що викликало певні технологічні ускладнення. Тому спочатку руду прожарювали з метою утворення змішаного манган(II, IV) оксиду – Mn_3O_4 ($2MnO \cdot MnO_2$)



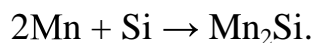
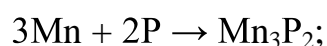
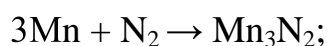
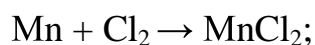
а вже далі здійснювали реакцію відновлення



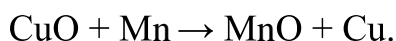
однак і за такого способу одержання чистота марганцю не перевищувала 95 %, а для його очищення потрібно було застосовувати додаткову перегонку в електричних печах за умов розрідження. Ця операція вимагала значних енергетичних витрат. На сьогодні день дуже чистий марганець добувають шляхом електролізу водних розчинів сульфатів або хлоридів цього металу.

Основним споживачем марганцю є металургійна промисловість. Введення його у сталь сприяє її десульфурзації та деоксидації, підвищує міцність. Із таких сталей виготовляють залізничні стрілки, танкову броню тощо. Марганець входить до складу багатьох сплавів, що вирізняються високою міцністю: **марганцеві сталі** (до 1–2 % Mn), **марганцеві тверді сталі** (до 10–15 % Mn), **феромарганець** (80 % Mn + 20 % Fe), **дзеркальний чавун** (6–20 % Mn + 4–6 % C + 1 % Si + 73–89 % Fe). Сильні магнітні властивості мають **гейслерові сплави** (59 % Cu + 26,5 % Mn + 14,4 % Al). Електричний опір сплаву **манганіну** (82–84 % Cu + 12–15 % Mn + 2–4% Ni) майже не залежить від температури. Марганець використовують також для створення антикорозійних захисних плівок на поверхнях багатьох металів.

Манган відноситься до активних металів. У порошкоподібному стані під час нагрівання він взаємодіє з галогенами, сіркою, азотом, фосфором, кремнієм, утворюючи бінарні сполуки, у яких має ступінь окиснення (+2):



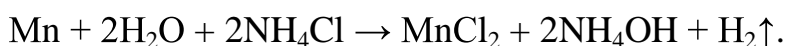
Металічний марганець за певних умов може відновлювати деякі метали із їх оксидів, наприклад:



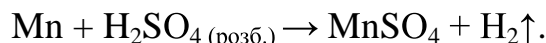
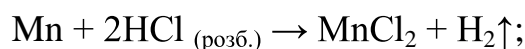
У ряду напруг металів Манган знаходиться набагато лівіше від Гідрогену (між Алюмінієм та Цинком), тому він здатний витіснити водень із води та кислот. Із холодною водою марганець взаємодіє дуже повільно, але під час нагрівання реакція значно пришвидшується



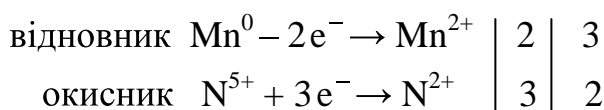
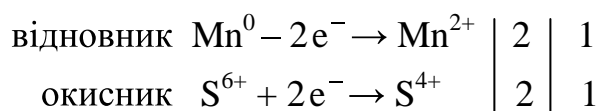
Манган легко розчиняється у воді у присутності амоній хлориду



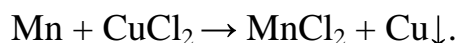
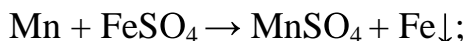
Із розбавленими кислотами (крім нітратної) Манган взаємодіє з виділенням водню:



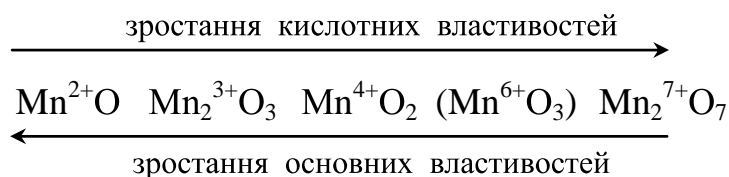
Із концентрованими сульфатною та нітратною кислотами мають місце такі взаємодії:



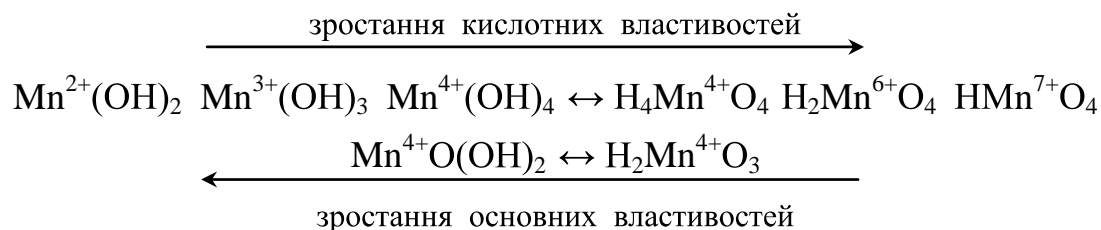
Ці реакції відбуваються лише за умов нагрівання, оскільки на холоді концентровані кислоти пасивують метал, тобто вкривають його поверхню щільною плівкою оксиду. Взаємодіючи з солями металів, які знаходяться в ряду напруг правіше від нього, Манган витісняє останні:



Манган утворює ряд сполук з Оксигеном – оксиди та гідроксиди, деякі характеристики яких наведено у табл. 5.2. Їх властивості у значній мірі залежать від ступеня окиснення металу:



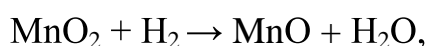
У повній відповідності з властивостями оксидів знаходяться і властивості гідроксидів:



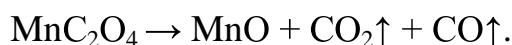
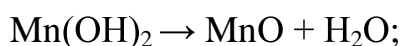
Таблиця 5.2. Оксигеновмісні сполуки Мангану

Оксид	Тип оксиду	Гідроксид	Тип гідроксиду	Кислота	Сіль
MnO	Основний	Mn(OH) ₂	Малорозчинна основа	–	–
Mn ₂ O ₃	Основний	Mn(OH) ₃	Малорозчинна основа	–	–
MnO ₂	Амфотерний	Mn(OH) ₄ H ₄ MnO ₄	Амфотерний	Ортоманганітна	Ортоманганіти
		MnO(OH) ₂ H ₂ MnO ₃	Амфотерний	Метаманганітна	Метаманганіти
MnO ₃	Кислотний (у вільному стані не виділений)	H ₂ MnO ₄	Кислота (у вільному стані не виділена)	Манганатна	Манганати
Mn ₂ O ₇	Кислотний	HMnO ₄	Кислота	Перманганатна	Перманганати

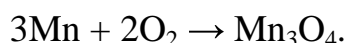
Манган(II) оксид MnO одержують у процесі відновлення вищих оксидів Мангану



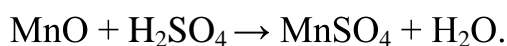
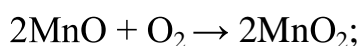
а також під час прожарювання манган(II) гідроксиду, карбонату або оксалату в інертному середовищі:



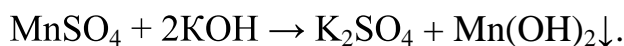
У разі нагрівання на повітрі марганець залишається стійким до окиснення завдяки утворенню на його поверхні захисної плівки оксиду Mn₂O₃. За значного нагрівання метал згоряє з утворенням манган(II, IV) оксиду



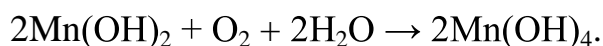
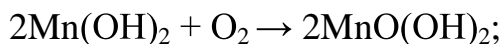
Манган(II) оксид – це основний оксид зеленого кольору, на повітрі з часом окиснюється, легко розчиняється в кислотах з утворенням солей мангану(II):



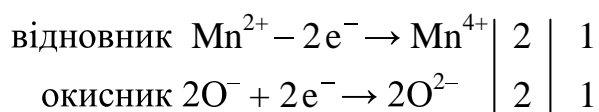
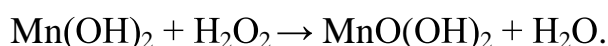
Манган(II) гідроксид $Mn(OH)_2$ утворюється у вигляді білого осаду внаслідок дії лугів чи розчину амоніаку на розчинні солі мангану(II)



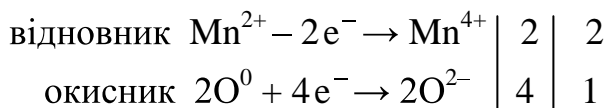
Цей гідроксид швидко окиснюється киснем повітря і переходить у більш стійкий манган(IV) гідроксид бурого кольору:



Усі сполуки мангану(II) виявляють лише відновні властивості:

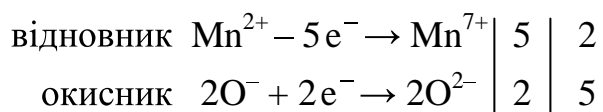
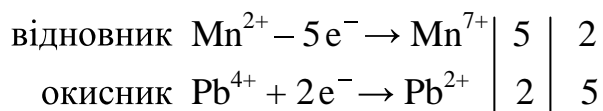
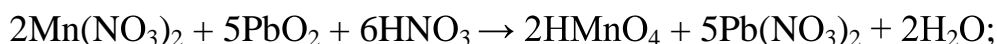


Окиснення сполук мангану(II) до MnO_2 у значних масштабах відбувається й у природі. Зокрема, вони у величезних кількостях вимиваються із гірських порід та виносяться річками в океани у вигляді гідрокарбонатів. За рахунок розчиненого в морській воді кисню відбувається окиснення мангану(II) до MnO_2 , який згодом осаджується на дно:



У різних місцях в океані накопичується надзвичайно велика кількість мінералів округлої форми, так званих **конкрецій**, вміст Мангану в яких іноді досягає 45 %. Можна вважати, що родовища морських конкрецій, які збагачені Манганом, у недалекому майбутньому стануть новим джерелом сировини для добування цього важливого металу.

Під дією сильних окисників іони Mn^{2+} окиснюються до стану Mn^{7+} :



У останніх двох реакціях розчин забарвлюється в рожево-фіолетовий колір унаслідок утворення перманганат-іонів. Ці реакції застосовують в аналітичній

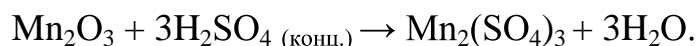
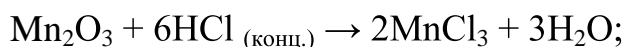
хімії для якісного визначення іонів Mn^{2+} у розчині. Треба зазначити, що більшість сполук мангану(II) – нітрати, сульфати, хлориди, ацетати, добре розчиняються у воді; малорозчинними є MnO , MnS , MnF_2 , $Mn(CN)_2$, $MnCO_3$ та $Mn_3(PO_4)_2$.

Зі сполук мангану(II) широко застосовуються: **манган(II) нітрат** $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – як барвник у процесі виготовлення фарфору; **манган(II)-алюміній сульфат** $MnSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ – для фарбування тканин; **манган(II) карбонат** $MnCO_3$ – як компонент дуже стійкої та майже не розчинної у воді фарби; **манган(II) стеарат** $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ – як сикатив для оліфи, що прискорює висихання олійних фарб.

Манган(III) оксид Mn_2O_3 – це основний оксид чорного кольору, який погано розчиняється у воді та кислотах. У лабораторних умовах його одержують поступовим прожарюванням MnO_2 до температури $600\text{ }^\circ\text{C}$:

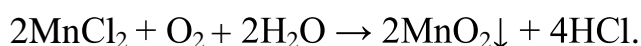


На холоді під дією на манган(III) оксид концентрованих хлоридної та сульфатної кислот утворюються відповідні солі:

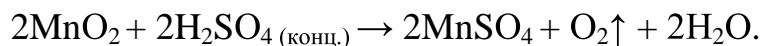
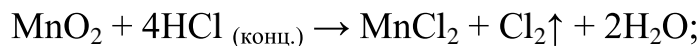


Із розчинів солей мангану(III) під час охолодження луги осаджують малорозчинний **манган(III) гідроксид** $Mn(OH)_3$ коричневого кольору. Здебільшого сполуки мангану(III) дуже нестійкі та не мають практичного значення. В окисно-відновних процесах сполуки мангану(III) виявляють як окисні, так і відновні властивості, але із переважанням останніх.

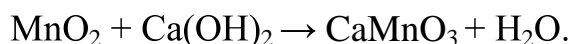
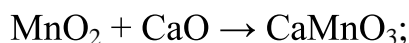
Найбільше значення серед усіх оксидів має **манган(IV) оксид** MnO_2 – тверда речовина із забарвленням від темно-сірого до чорного, яка зустрічається у природі у вигляді мінералу піролюзиту. Це найстійкіший серед оксидів Мангану. У лабораторії MnO_2 можна одержати під час нагрівання на повітрі як вищих, так і нижчих оксидів до $350\text{ }^\circ\text{C}$, якщо температура вища від зазначеної, то MnO_2 відновлюється до оксиду Mn_3O_4 . Манган(IV) оксид можна одержати також шляхом термічного розкладу манган(II) нітрату або пропусканням кисню у розчин манган(II) хлориду:



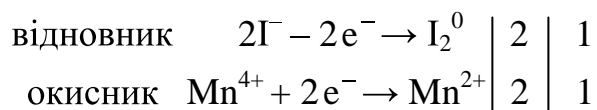
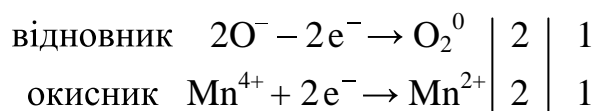
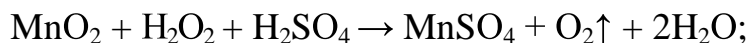
Манган(IV) оксид – це тверда речовина чорного кольору, яка має слабо виражені амфотерні властивості. У воді він практично не розчиняється, під час нагрівання з концентрованими хлоридною та сульфатною кислотами діє як окисник:



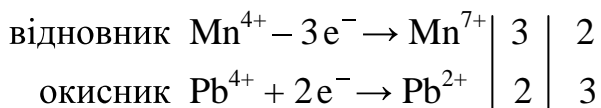
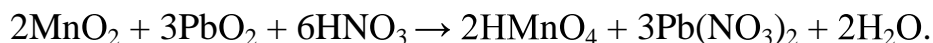
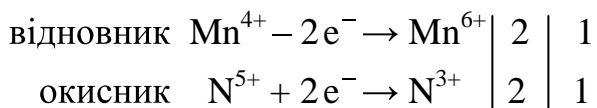
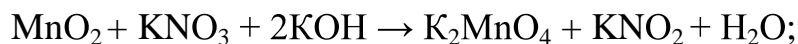
У процесі прожарювання MnO_2 з основними оксидами та основами утворюються солі – *манганіти*, які є нестійкими сполуками:



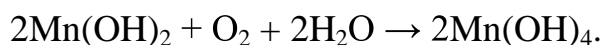
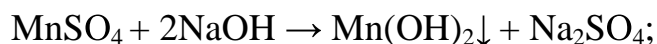
Манган(IV) оксид та його похідні проявляють як окисні, так і відновні властивості. У кислому середовищі MnO_2 є сильним окисником:



Від взаємодії сполук мангану(IV) з більш сильними окисниками утворюються похідні мангану(VI) та (VII):



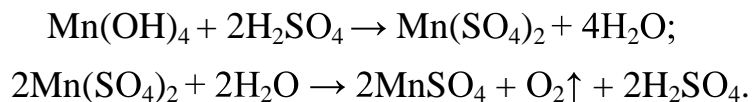
Манган(IV) гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ може утворюватися від самовільного окиснення манган(II) гідроксиду киснем повітря:



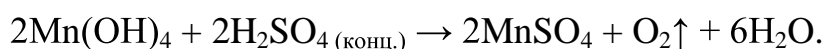
Формула манган(IV) гідроксиду $\text{Mn}(\text{OH})_4$ є умовною, оскільки гідрат оксиду, який йому відповідає, насправді має вигляд: $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гідратованому манган(IV) оксиду відповідають дві кислоти – *метаманганітна* H_2MnO_3

та *ортоманганітна* H_4MnO_4 , яким у свою чергу відповідають солі – *манганіти*.

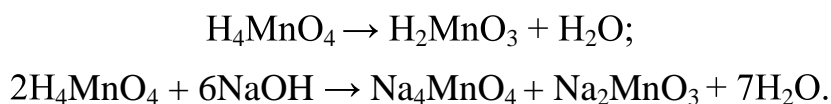
Манган(IV) гідроксид проявляє амфотерні властивості; з сильними кислотами він утворює солі мангану(IV), які легко відновлюються:



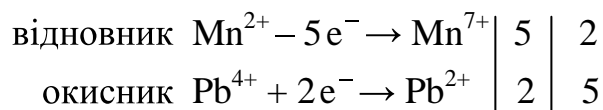
За взаємодії манган(IV) гідроксиду з концентрованою сульфатною кислотою утворюється сіль мангану(II) та виділяється кисень



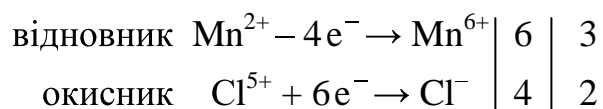
З лугами манган(IV) гідроксид утворює солі двох типів – *ортоманганіти* та *метаманганіти* завдяки тому, що ортоманганітна кислота H_4MnO_4 частково втрачає воду і переходить у метаманганітну кислоту H_2MnO_3 :



Аналізуючи хімічні властивості гідроксидів Мангану у різних ступенях окиснення, можна зробити висновок про те, що зі збільшенням умовного заряду на атомі Мангану спостерігається пропорційне зменшення його іонного радіуса. Це суттєво зміцнює зв'язок (Mn–O) і помітно ослаблює зв'язок (O–H), що неодмінно впливає на збільшення кислотних властивостей. Так само закономірно змінюється й окисно-відновний характер сполук Мангану. Зокрема, у нижчому ступені окиснення (+2) вони мають переважно відновні властивості

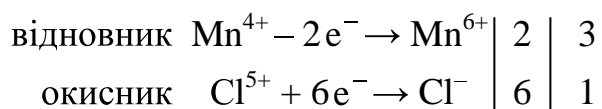
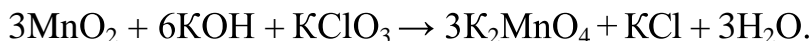
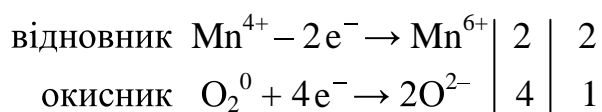
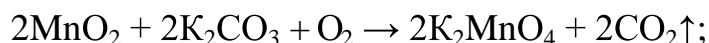


У лужному середовищі продуктами окиснення сполук мангану(II) є відповідні солі – *манганати*:

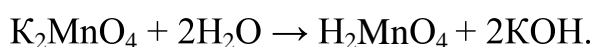


Оксигеновмісні сполуки мангану(VI) вважаються похідними від манганатної кислоти H_2MnO_4 , ангідридом якої повинен бути манган(VI) оксид. Проте, ані кислоту, ані оксид у вільному стані одержано не було. Солі манганатної кислоти утворюються в процесі сплавлення MnO_2 з лугами або

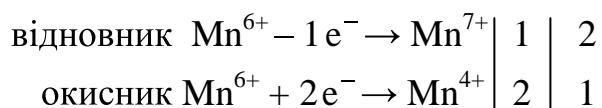
карбонатами у присутності окисників:



Манганати забарвлюють розчин у зелений колір. Із часом забарвлення розчину змінюється від зеленого до синього і навіть фіолетового внаслідок повільного гідролізу:

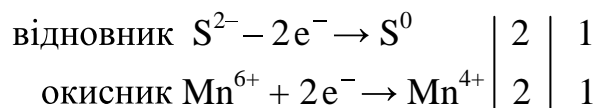
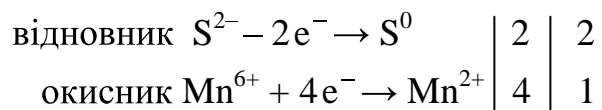


Манганатна кислота (продукт гідролізу) одразу підлягає необоротній дисмутації:

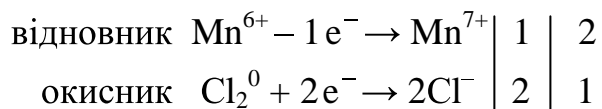
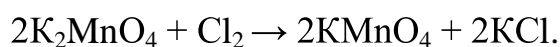


унаслідок чого виникає фіолетове забарвлення. Ось чому для стабілізації манганатів, тобто зміщення рівноваги реакції гідролізу, у розчині обов'язково повинен бути надлишок лугу.

Манганати є сильними окисниками, відновлюючись у кислому середовищі до іонів Mn^{2+} , а у нейтральному та лужному – до MnO_2 :

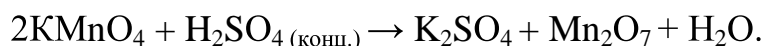


Від дії дуже сильних окисників манганати окиснюються до найвищого ступеня окиснення (+7)



Вищу оксигеновмісну сполуку Мангану – *манган(VII) оксид* Mn_2O_7 можна

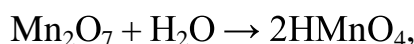
одержати в разі дії холодної концентрованої сульфатної кислоти на кристалічний калій перманганат



Манган(VII) оксид – це темно-зелена оліїста рідина, яка є стійкою лише за температури нижче 0 °С; у звичайних умовах вона легко розкладається з вибухом



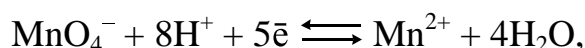
Манган(VII) оксид є дуже сильним окисником (у контакті з ним папір, спирти, етери самозаймаються), однак через нестійкість в лабораторній практиці він не застосовується. Від взаємодії Mn_2O_7 з водою утворюється дуже сильна **перманганатна кислота**:



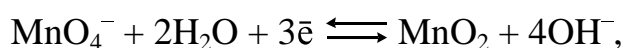
яка лише в незначній мірі поступається за силою перхлоратній кислоті HClO_4 ; її концентрація у водних розчинах сягає 20 %.

Перманганати мають характерне фіолетове забарвлення, зазвичай є стійкими у водних розчинах та проявляють дуже сильні окисні властивості. Найбільше значення у фармацевтичній практиці має **калій перманганат** KMnO_4 – сполука Мангану у вищому ступені окиснення (+7). Це темно-фіолетові кристали, малорозчинні у воді. Як сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою, калій перманганат у водному розчині не гідролізується. У нейтральних розчинах розкладання відбувається досить повільно. Воно прискорюється під дією світла, тому приготовані розчини калій перманганату підлягають зберіганню у посудинах із темного скла. Одержують цю сіль електролізом концентрованого розчину калій манганату K_2MnO_4 .

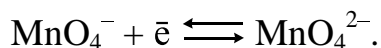
Калій перманганат – це сильний окисник, який залежно від рН середовища може утворювати різні продукти. Зокрема, у кислому розчині з надлишком відновників він перетворюється на майже безбарвний іон Mn^{2+}



у нейтральному та слабколужному середовищі утворюється бурий осад манган(IV) оксиду

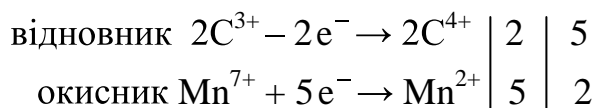
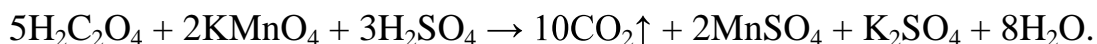


а сильнолужний розчин набуває яскраво-зеленого забарвлення



Розчин калій перманганату широко використовують в аналітичній хімії для кількісного визначення відновників титруванням (*метод перманганометрії*). Кінцеву точку титрування визначають за появою рожевого забарвлення, обумовленого однією надлишковою краплею титранту KMnO_4 .

Калій перманганат, як сильний окисник, здатний до окиснення багатьох органічних сполук. Так, суміш гліцерину із подрібненим калій перманганатом самозаймається на повітрі. Оксалатна кислота знебарвлює перманганат-іони, перетворюючись на вуглекислий газ та воду:



Під час нагрівання калій перманганат розкладається



реакцію використовують у лабораторії для одержання чистого кисню.

Для Мангану здатність утворювати стійкі у твердому стані солі зменшується в ряду: $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$. Так, із водних розчинів під час кристалізації солей мангану(II) найчастіше виділяють кристалогідрати: $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для Мангану комплексоутворення є менш характерним, ніж для будь-яких інших *d*-елементів. Проте у водних розчинах іон Mn^{2+} утворює октаедричний аквакомплекс $[\text{Mn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ рожевого кольору. Тому його треба розглядати як важливу складову структури стійких солей – кристалогідратів (рис. 5.2):

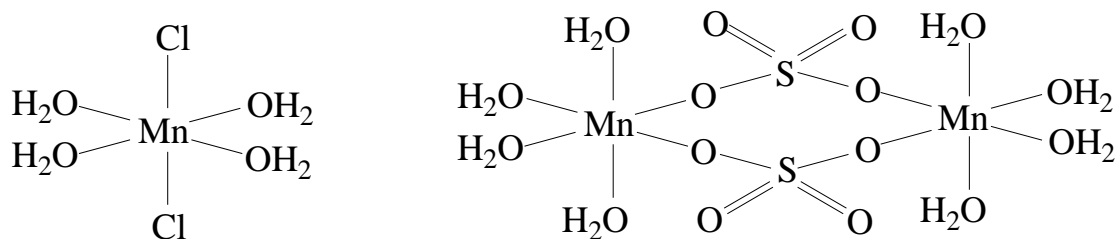
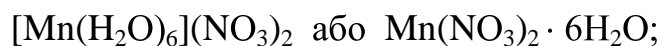


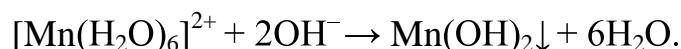
Рис. 5.2. Будова молекул $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, де крім води, роль лігандів відіграють кислотні залишки

Під дією амоніаку безводні солі мангану(II) перетворюються на амонійні комплекси, наприклад $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ або $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, які руйнуються під впливом води:



Від дії ціанідів на солі, що містять іони Mn^{2+} , утворюються більш стійкі комплекси аніонного типу $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Як відомо, комплексоутворення сприяє стабілізації нестійких у водному розчині часток. Так, із розчинів солей мангану(II) під дією лугів випадає осад гідроксиду:



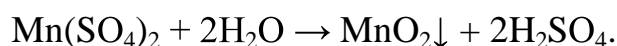
На відміну від $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, манган(II) гідроксид легко окиснюється розчиненим у воді киснем. Не зв'язаний у комплексну сполуку іон Mn^{3+} також є нестійким у водних розчинах. Він окиснює воду з утворенням іонів Mn^{2+} та кисню.

Із стійких солей мангану(III) одержано кристалогідрати $\text{MnF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а також безводну сіль – $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$. У водних розчинах солі мангану(III) повільно розкладаються:



Проте більшість комплексів мангану(III) є цілком стабільними, наприклад оксалатний комплекс $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ або ціанідний комплекс $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Комплекси середньої стійкості утворюють іони Mn^{2+} та Mn^{3+} за участю полідентатних лігандів, таких як етилендіамін, оксалат-іон, етилендіамінтетраацетат-іон тощо.

Із солей мангану(IV) як приклад можна навести $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, що легко гідролізується у воді з утворенням MnO_2



Комплексні сполуки типу $\text{Me}_2[\text{MnX}_6]$ (де $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^-) утворюються під час відновлення KMnO_4 етером у середовищі концентрованої хлоридної або

плавикової кислоти.

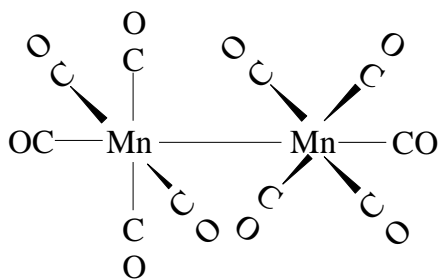


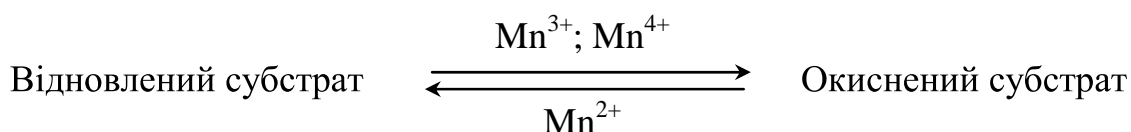
Рис. 5.3. Схема будови комплексу $Mn_2(CO)_{10}$

Манган здатний також утворювати комплексні сполуки із молекулами CO, де формально його ступінь окиснення дорівнює нулю. При цьому манган карбоніл $Mn_2(CO)_{10}$ проявляє діамагнітні властивості, а хімічний зв'язок (Mn–C) включає як σ -, так і π -зв'язки (рис. 5.3).

5.3. Біологічна роль Мангану

Манган – мікроелемент, який відіграє важливу біохімічну роль для живих організмів, активуючи ферменти.

Фізіологічна дія Мангану у живих організмах полягає і його здатності змінювати ступені окиснення і завдяки цьому брати участь у окисно-відновних процесах, які можна зобразити загальною схемою:



Манган входить до складу ферментних систем, що обумовлюють окисно-відновні процеси внутрішньоклітинного обміну речовин. Встановлено, що в рослинах, залежно від ступеня окиснення, Манган, з одного боку, сприяє виділенню кисню, беручи участь у відновних реакціях фотосинтезу, а з іншого – активно бере участь у окисненні карбонових кислот і, як наслідок, у процесі дихання рослин.

Манган входить до складу більшості ґрунтів. Його вміст коливається в межах 20–200 мг/кг. В основному він знаходиться в мінеральній частині ґрунту та ґрунтовому розчині у вигляді простих і комплексних іонів, а також оксидів різного складу (рис. 5.4). Значення сполук Мангану для стану ґрунтів надзвичайно велике, бо вони беруть участь у регулюванні окисно-відновного потенціалу ґрунтів.

Нестача Мангану частіше проявляється на карбонатних, торф'янистих, заплавних і лучно-чорноземних ґрунтах. Від жорсткого дефіциту Мангану значно знижується вміст хлорофілу в листі, у хлоропластах зменшується вміст

ліпідів. Порушення системи фотосинтезу призводить до різкого зменшення вмісту вуглеводів у рослині, особливо в кореневій частині. Це є ключовим фактором уповільнення зростання кореневої системи в умовах дефіциту Мангану. За нестачі Мангану вміст білка в рослинах майже не змінюється, одночасно збільшується вміст розчинних форм Нітрогену.

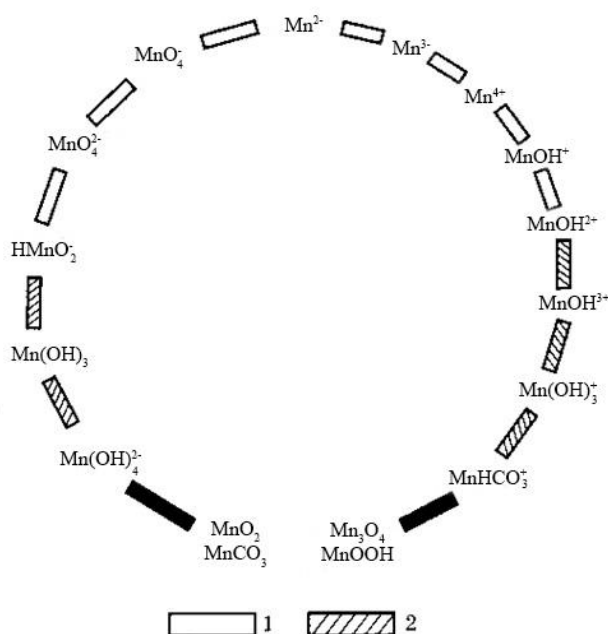


Рис. 5.4. Форми знаходження та трансформації сполук Мангану у ґрунтах: 1 – окисно-відновні реакції; 2 – реакції гідратації та окиснення-відновлення

Загальні візуальні симптоми нестачі Мангану проявляються у хлорозі між прожилками листя – на верхніх листках між жилками з'являється жовтувато-зелене або жовтувато-сіре забарвлення, прожилки залишаються зеленими, що надає листку строкатий вигляд. Надалі ділянки хлорозних тканин відмирають, при цьому з'являються плями різної форми і забарвлення. Ознаки нестачі з'являються перш за все на молодих листках і в першу чергу біля основи листя, а не на кінчиках, як за недоліку Калію. У вівса спостерігається хлороз з наступним відмиранням тканин між прожилками в нижній третині листка, який у цій частині перегинається і опускається.

Прояви нестачі Мангану відрізняються по культурах (рис. 5.5). Так, у дводольних це міжпрожилковий хлороз, у трав – зеленувато-сірі плями на базальних листочках (сіра плямистість), у буряка – темно-червоний колір листової пластинки з ураженими бурими ділянками. За гострої нестачі Мангану

може спостерігатися повна відсутність плодоношення в капусті, редису, гороху, томату та інших культур. Манган сприяє прискоренню загального розвитку рослин. Чутливими до дефіциту Мангану є овес, пшениця, ячмінь, горох, вишня, цитрусові, соя, цукровий буряк, картопля.

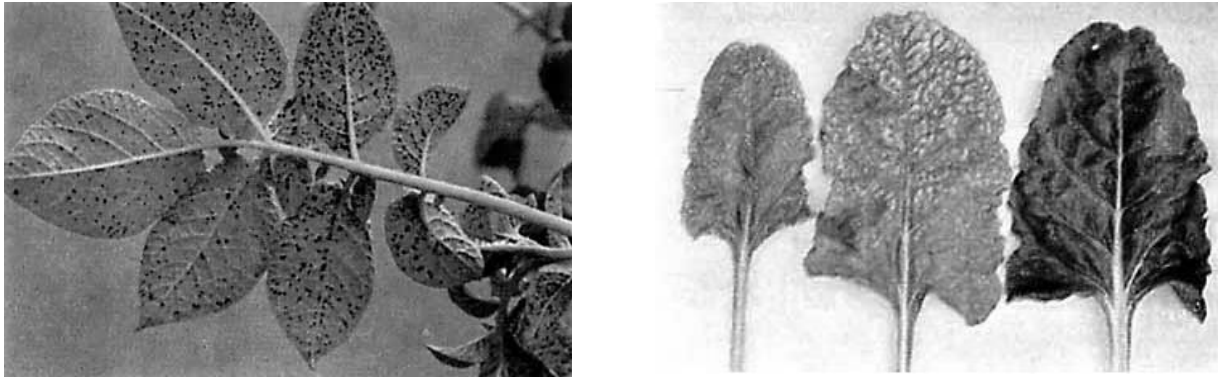


Рис. 5.5. Ознаки нестачі Мангану в рослин

Невеликі добавки сполук Мангану до звичайних добрив помітно покращують урожайність деяких сільськогосподарських культур (кукурудзи, цукрових буряків, картоплі). Як мінеральне мікродобриво, головним чином використовують *манган(II) сульфат* $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Манган є важливим елементом для життєдіяльності усіх живих організмів. Загальна масова частка Мангану в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5} \%$. Добова потреба людини в Мангані становить 5–7 мг. Він потрапляє в організм головним чином, з рослинними харчовими продуктами. Найбільша його кількість міститься в крупах: вівсяній, пшеничній та рисовій. Багато Мангану знаходиться в мигдальних горіхах і молочному шоколаді (рис. 5.6).

Біологічна дія Мангану обумовлена його здатністю до комплексоутворення з Оксиген- та Нітрогеновмісними лігандами ферментів, гормонів та вітамінів. Завдяки цьому він впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Нестача Мангану призводить до відкладення жиру в організмі, викликаючи патологічне ожиріння. Манган впливає на мінеральний обмін: солі Мангану сприяють засвоєнню Фосфору і Кальцію, беруть участь у засвоєнні Йоду та синтезі гормонів щитовидної залози. Солі Мангану входять до складу багатьох полівітамінів з мікроелементами. У комбінації з солями Купруму Манган стимулює процеси кровотворення.



Рис. 5.6. Манган у продуктах харчування

Широке застосування в медичній практиці має **калій перманганат**. Розчини калій перманганату з масовою часткою 0,01–0,1 % використовують в урології та гінекології для полоскань і спринцювань, для промивання шлунку після отруєнь, а розчини більш високих концентрацій (0,1–0,5 %) – для промивання ран. Поверхню шкіри з опіками першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином калій перманганату з масовою часткою 2,5–4,0 %. Калій перманганат використовують також як протиотруту від ціанідів.

Запитання для самоконтролю

1. Наведіть електронну конфігурацію атома Мангану. До якої електронної родини треба віднести цей елемент?
2. Якими є типові ступені окиснення Мангану в його сполуках?
3. До складу яких гірських порід та мінералів входить Манган? Наведіть їх хімічний склад.
4. У чому полягає сутність алюмотермії як одного з головних методів одержання металічного марганцю? Які технологічні особливості необхідно враховувати під час цього процесу?
5. Як змінюються хімічні властивості оксидів Мангану в процесі переходу від сполуки зі ступенем окиснення (+2) до (+4) та (+7)? Який із них є амфотерним? Відповідь поясніть.
6. Наведіть приклади рівнянь реакцій, що підтверджують високу окисню-

вальну здатність калій перманганату. У якому середовищі вона є найбільшою?

7. У чому полягає сутність перманганатометричного визначення відновників у водному розчині ?

8. Дайте назви наведеним комплексним сполукам Мангану та визначте їх тип: а) $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$; б) $[Mn(NH_3)_6]Cl_2$; в) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$; г) $Na_4[Mn(CN)_6]$. Якою є просторова будова комплексної частки в кожному із наведених випадків?

9. Наведіть найбільш розповсюджені форми існування Мангану у ґрунтах.

10. Якою є біологічна роль Мангану у живих організмах? Наведіть приклади харчових продуктів, які є джерелом цього мікроелементу.

Тестові завдання

1. Символ та формула вищого оксиду елемента, електронна конфігурація атома якого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$:

(A) Cr та CrO_3 ;

(C) Mn та Mn_2O_7 ;

(B) K та K_2O ;

(D) Se та SeO_3 .

2. До складу якого з природних мінералів входить Манган?

(A) перовскіт;

(C) халькопірит;

(B) піролюзит;

(D) пірит.

3. Серед наведених нижче оксидів Мангану амфотерним є:

(A) MnO ;

(C) MnO_2 ;

(B) Mn_2O_3 ;

(D) Mn_2O_7 .

4. Формули кислотного, основного та амфотерного оксидів утворюють таку послідовність:

(A) MnO_2 , CO_2 , Al_2O_3 ;

(C) Mn_2O_7 , CaO , ZnO ;

(B) CaO , SO_2 , BeO ;

(D) MnO , CuO , CO_2 .

5. Скорочене іонне рівняння $Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow$ відповідає взаємодії таких речовин:

(A) розчинної солі мангану(II) та розчину лугу;

(C) манган(II) гідроксиду та розчину кислоти;

(B) манган(II) оксиду та кислоти;

(D) манган(II) оксиду та води.

6. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами натрій гідроксиду та манган(II) хлориду становлять:

- (A) 10 та 3; (C) 10 та 4;
(B) 12 та 6; (D) 12 та 4.

7. Коефіцієнт перед формулою окисника в рівнянні реакції

$\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

- (A) 2; (C) 6;
(B) 4; (D) 8.

8. Коефіцієнт перед формулою відновника в рівнянні реакції металічного алюмінію з манган(III) оксидом дорівнює:

- (A) 1; (C) 3;
(B) 2; (D) 4.

9. Серед наведених нижче сполук Мангану комплексною сіллю є:

- (A) $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; (C) $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$;
(B) $\text{MnO}(\text{OH})_2$; (D) $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$.

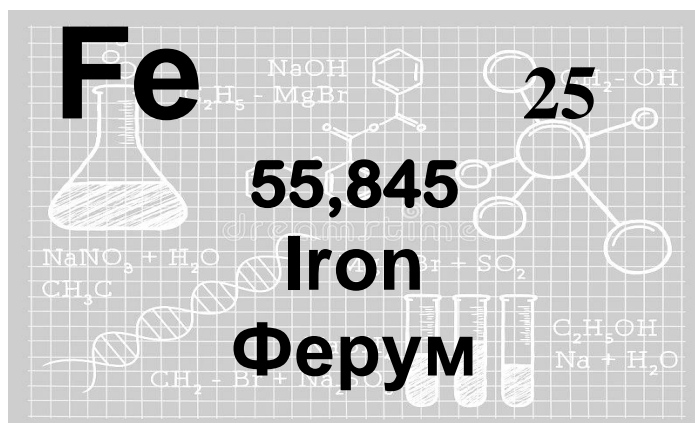
10. У якому середовищі переважно здійснюють перманганатометричне титрування?

- (A) у кислому; (C) у лужному;
(B) у нейтральному; (D) у будь-якому.

РОЗДІЛ 6. ФЕРУМ

6.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Ферум належить до VIII підгрупи групи 4-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Він є представником родини *d*-елементів. На зовнішньому енергетичному рівні атома Феруму знаходяться два *s*-електрони, а на передзовнішньому – від



бувається заповнення *d*-підрівня (рис. 6.1). У своїх сполуках Ферум здатний проявляти ступені окиснення +2 та +3. В утворенні хімічних зв'язків у нього можуть бути задіяні $3d^6 4s^2$ електрони. Унаслідок низької електронегативності атом Феруму у своїх сполуках виявляє лише позитивні ступені окиснення. Під час його збудження один зі спарених *4s*-електронів переходить у *4p*-стан. Через таке переміщення в атома Феруму з'являється шість неспарених електронів: чотири на *3d*-підрівні і по одному на *4s*- і *4p*-підрівнях. У цьому стані Ферум може виявляти валентність, що дорівнює шести, й у разі зміщення всіх неспарених електронів у бік більш електронегативних атомів ступінь окиснення Феруму фактично буде дорівнювати +6.

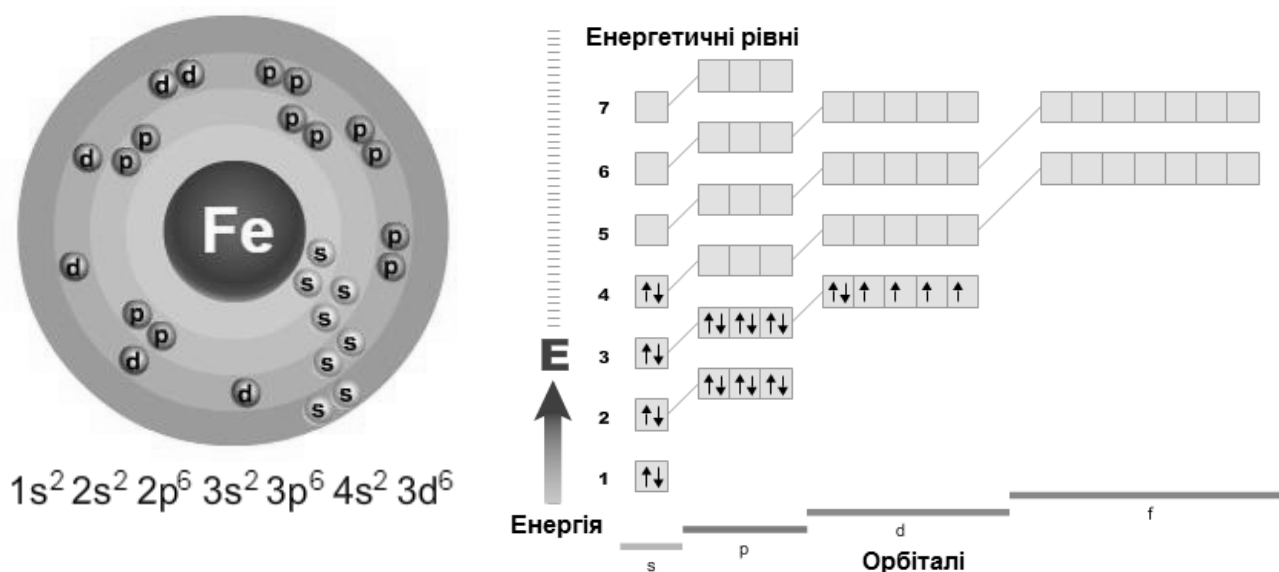


Рис. 6.1. Електронна конфігурація атома Феруму

Деякі найважливіші властивості Феруму наведено у табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Властивості Феруму

Вміст у земній корі, мас. %	5
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Радіус атома, нм	0,126
Енергія іонізації, еВ	7,81
Густина, г/см ³	8,96
Температура плавлення, °С	1535
Температура кипіння, °С	2870
Стандартний електродний потенціал Fe/Fe ²⁺ , В	-0,44
Ступені окиснення	0, +2, +3, +6

У природі Ферум зустрічається у вигляді чотирьох стабільних ізотопів: $^{54}_{26}\text{Fe}$ (5,84 %); $^{56}_{26}\text{Fe}$ (91,68 %); $^{57}_{26}\text{Fe}$ (2,17 %) і $^{58}_{26}\text{Fe}$ (0,31 %). Із штучних радіоактивних ізотопів як мічені атоми застосовуються $^{55}_{26}\text{Fe}$ ($T_{1/2} = 2,94$ роки) та $^{59}_{26}\text{Fe}$ ($T_{1/2} = 45,1$ діб).

Ферум є одним із головних компонентів земної кори і складає приблизно 5 % від її маси, концентруючись переважно в основних серіях магматичних порід, у вільному стані зустрічається дуже рідко: значна кількість (до 30 %) самородного заліза має метеоритне походження або знаходиться на поверхні Місяця. Ферум займає четверте місце за розповсюдженістю у природі. Входить до складу багатьох мінералів, із яких складаються родовища залізних руд, зокрема: **магнітний залізняк (магнетит)** Fe_3O_4 або $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (73 % Fe); **червоний залізняк** або **гематит** Fe_2O_3 (70 % Fe); **гідрогематит** $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; **гетит** FeOOH та **гідрогетит (лимоніт)** $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (62 % Fe); **сидерит** FeCO_3 (48 % Fe); **пірит** та **марказит** FeS_2 (45 % Fe); **магнітний колчедан** $m\text{FeS} \cdot n\text{Fe}_2\text{S}_3$. З інших мінералів слід відзначити **титановий залізняк** FeTiO_3 (**ільменіт**); **вівіаніт** $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та **ярозит** $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

У ґрунтах Ферум присутній переважно у вигляді оксидів та гідроксидів, що знаходяться у формі невеликих часточок або зв'язані із поверхнею деяких мінералів. Рухомість цього елемента у ґрунтах здебільшого визначається розчинністю аморфних оксидів феруму(III) та (II). Однак у горизонтах, що багаті на органічні речовини, цей елемент знаходиться переважно у хелатній формі. У

процесі розчинення ґрунтових мінералів відбуваються їх численні перетворення, серед яких найважливішими є гідроліз та комплексоутворення.

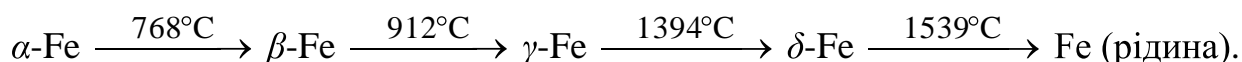
Кількість розчинного Феруму становить лише незначну частину від його загального вмісту у ґрунтах. Розчинні неорганічні форми, як правило, включають іони Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeOH^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ та $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. У більшості випадків концентрація Феруму у ґрунтових розчинах за звичайних рівнів рН змінюється від 30 до 550 мкг/л.

Хімічно чисте залізо – це м'який, сріблясто-білий метал, за зовнішнім виглядом нагадує платину (рис. 6.2). Від інших металів залізо відрізняється своїми магнітними властивостями. Залізо є дуже пластичним металом і легко піддається обробці.



Рис. 6.2. Залізо

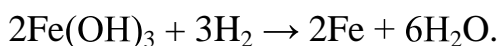
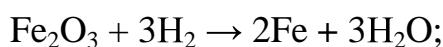
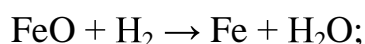
Існує у вигляді чотирьох алотропних модифікацій: α -, β -, γ - та δ -, які можуть утворюватися одна із одної залежно від температурних умов,



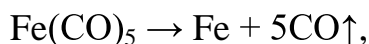
Зі зниженням температури відбувається зворотний процес, причому лише α -модифікація Феруму має прояви магнітні властивості.

6.2. Одержання і властивості

У лабораторних умовах металічне залізо можна одержати шляхом відновлення оксидів або гідроксидів воднем під дією високих температур:



Дуже чисте залізо можна одержати також шляхом розкладу ферум пентакарбонілу без доступу повітря



а також під час електролізу концентрованих водних розчинів ферум(II) сульфату із додаванням солей магнію або кальцію.

У промисловості залізо добувають відновленням залізних руд вуглецем у вигляді коксу в доменних печах. Висока температура, яка необхідна для перебігу відновних процесів, досягається спалюванням коксу. Таким чином, вуглець

відіграє подвійну роль: як джерело тепла та як електронодонор для відновлення Феруму.

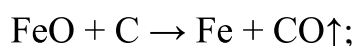
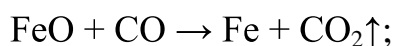
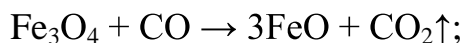
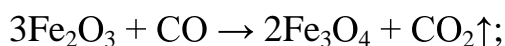
Доменна піч являє собою складну споруду висотою до 30 м, діаметром близько 6 м, із внутрішньою обкладкою із вогнетривкої цегли зі сталевим зовнішнім кожухом (для міцності). Верхня половина домни називається шахтою, а верхній отвір – колошником; найширша частина є розпаром, а нижня – горном. Домну через колошник завантажують шихтою – сумішшю вихідних матеріалів: руди, палива (коксу) та флюсів (добавок для видалення домішок). У процесі горіння за необхідну температуру підтримують шляхом вдування гарячого повітря через отвори в горні. Доменна піч працює за принципом протитечії: шихта рухається зверху вниз, а гарячі гази – знизу вгору.

Основу доменного процесу одержання чавуну (сплаву заліза та вуглецю у формі твердого розчину, а також цементиту, що містить, крім цільових компонентів, також Манган, Силіцій, Фосфор, Сульфур та ін.) становлять такі реакції:

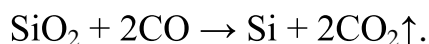
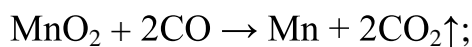
– реакції палива:



– реакції руди:



– реакції флюсів:



Відновлена маса плавиться, насичується Карбоном з утворенням карбідів на основі Феруму, Мангану і Силіцію.

Спеціальне призначення в доменному процесі мають **флюси**, які завантажують у піч разом із коксом та рудою. Флюсами називають домішки, що призначені для хімічної взаємодії з пустою породою, яка частково входить до складу руди, з утворенням легкоплавких шлаків. Оскільки пустою породою є здебільшого тугоплавкий силіцій(IV) оксид, то як флюс застосовують вапняк, який під час взаємодії з SiO_2 утворює легкоплавкий шлак



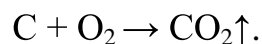
Крім силікатів, у шлак переходять сполуки Сульфуру та Фосфору.

Шлак зрештою використовують для виготовлення бетону, цементу, дешевих сортів скла, щоб виробництво по можливості було безвідходним.

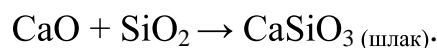
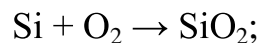
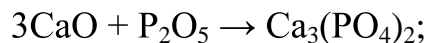
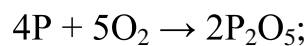
Рідкий чавун разом зі шлаком стікає в нижню частину доменної печі – горн; при цьому шлак, як більш легкий, збирається над чавуном і запобігає його окисненню. Виплавлений у доменній печі чавун із температурою плавлення 1140–1150 °С містить до 4–5 % Карбону, а також Силіцій, Манган, Фосфор, Сульфур та ін.

Розрізняють сірий, білий та ковкий чавун. У *сірому чавуні* Карбон знаходиться у вигляді вільного графіту у формі тоненьких пластинок; цей чавун м'який, ковкий, використовується для лиття. *Білий чавун* містить Карбон, який є хімічно зв'язаним із Ферумом; він дуже твердий, крихкий, застосовується для переробки у сталь. *Ковкий чавун*, як і сірий, містить графіт у вигляді сферичних вкраплень, що підвищує його твердість і пластичність. Спеціальні чавуни мають назву *легованих* та містять домішки Ni, Cr, Cu, Ti, W, Mo, Al тощо. Чавун використовують для виливання машинних станин, каналізаційних труб, плит або переробляють у сталь конверторним чи мартенівським способом.

Конверторний спосіб переробки чавуну. У конверторах (спеціальних грушоподібних ємкостях) розплавлений чавун продувається повітрям або киснем; при цьому Карбон окиснюється до вуглекислого газу



Одночасно підлягають окисненню й Манган, Силіцій, Фосфор, а також частково Ферум:

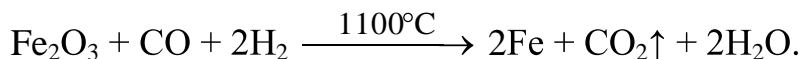


Весь процес триває близько 35 хв. Одержана в такий спосіб сталь містить менше, ніж 0,3 % Карбону.

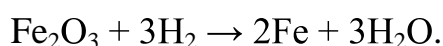
Мартенівський спосіб переробки чавуну. У мартенівській печі чавун плавиться разом зі сталевим брухтом і невеликою кількістю руди, що дає можливість виробляти сталь із будь-яким вмістом Карбону, а також сталь вищої якос-

ті. Процес плавлення триває близько 10 год; протягом цього часу роблять аналізи металу та додають легуючі домішки. Розрізняють тверді та м'які сталі.

Дефіцитність і велика вартість коксу змушують шукати інші методи одержання заліза. Відомо багато різновидів цього процесу, зокрема пряме відновлення залізної руди, наприклад сумішшю CO і H₂:



У цьому випадку одержують губчасте залізо, яке переплавляють в електричних печах, добуваючи сталь без виділення чавуну. Чисте залізо можна одержати також за реакцією

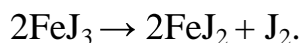


Доменна піч працює у безперервному режимі. При цьому в піч додають нові порції шихти по мірі їх використання. У сучасній доменній печі за рік можна виплавити близько 1 млн. т чавуну.

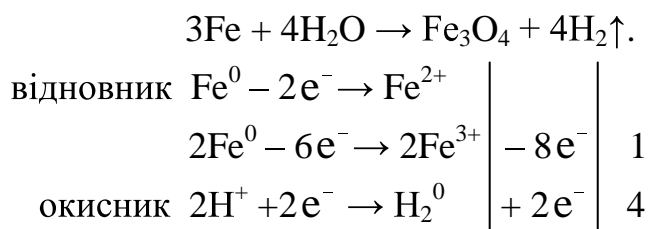
Залізо належить до металів зі середньою активністю. За невисоких температур воно вступає в реакції з багатьма простими речовинами – вуглецем, азотом, фосфором, кремнієм, галогенами, сіркою, утворюючи бінарні сполуки:



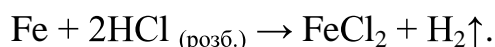
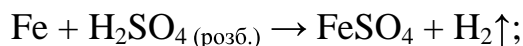
Металічне залізо добре розчиняє водень, причому зі збільшенням температури розчинність цього газу зростає. Залежно від умов утворюються гідриди змінного складу. Із галогенами Ферум утворює солі відповідних кислот. При цьому сухий хлор із залізом не реагує, тому його зберігають у сталевих балонах. Чистий ферум(III) йодид одержати важко внаслідок того, що він легко розкладається за реакцією внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення



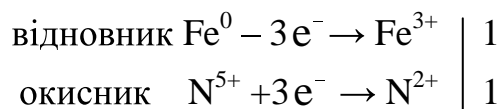
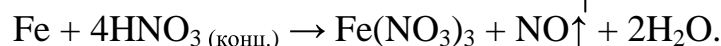
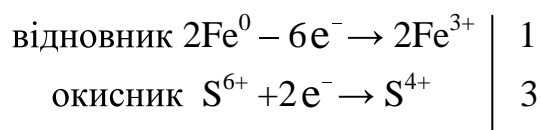
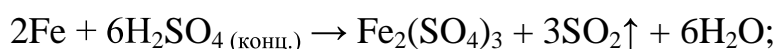
Залізо в розжареному стані розкладає воду:



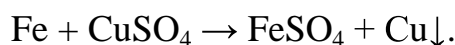
Із лугами залізо не взаємодіє, проте легко розчиняється в розведених кислотах; при цьому утворюється сіль феруму(II) та виділяється водень:



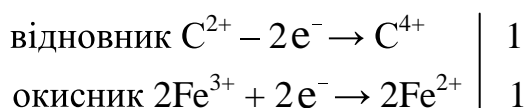
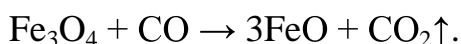
Концентровані нітратна та сульфатна кислоти пасивують залізо за нормальних умов. Але концентрована сульфатна кислота і 25%-вий розчин нітратної кислоти під час нагрівання розчиняють залізо з утворенням солей феруму(III) та оксидів сульфуру(IV) або нітрогену(II):



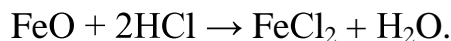
Із водних розчинів солей залізо витісняє метали, що знаходяться в ряду активності правіше від нього:



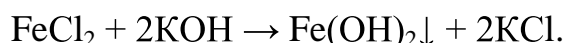
З киснем залізо утворює оксиди FeO та Fe₂O₃. **Ферум(II) оксид** може бути одержаний неповним відновленням магнітного залізняку карбон(II) оксидом за температури 600°C:



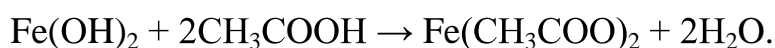
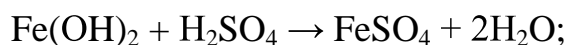
Ферум(II) оксид – це чорний порошок, нерозчинний у воді і лугах, виявляє основні властивості, взаємодіє з кислотами, утворюючи солі:



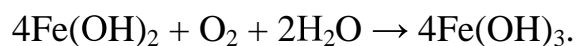
Цьому оксиду відповідає основа **ферум(II) гідроксид**, яку одержують із солей діючи на них розчинами лугів



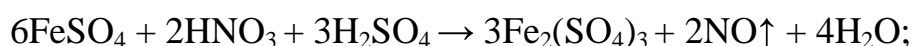
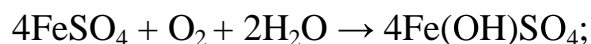
Ферум(II) гідроксид також має основні властивості, він легко вступає у взаємодію з кислотами:



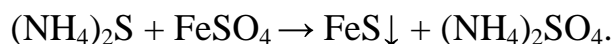
За наявності кисню повітря ферум(II) гідроксид легко окиснюється до ферум(III) гідроксиду:



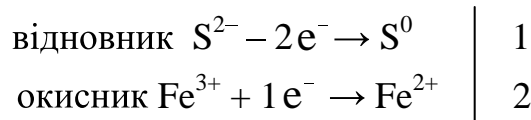
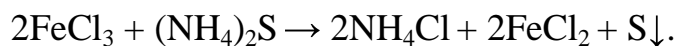
Солі феруму(II) мають відновні властивості і достатньо легко окиснюються до сполук феруму(III) киснем повітря та різними окисниками як у розчині, так і у кристалічному стані. Реакції відбуваються у кислому та нейтральному середовищах, наприклад:



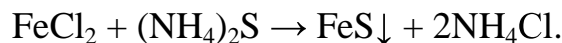
Солі феруму(II) є переважно розчинними у воді за виключенням сульфідів, карбонатів, фосфатів та силікатів, які зустрічаються у вигляді природних мінералів. Зокрема, ферум(II) сульфід можна отримати під час дії на розчини солей феруму(II) розчинів сульфідів лужних металів або амонію



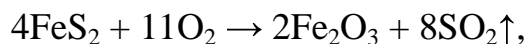
При цьому ферум(II) сульфід випадає у вигляді аморфного осаду чорного кольору. У разі дії ж амоній сульфідом на розчини солей феруму(III) відбуваються окисно-відновні процеси:



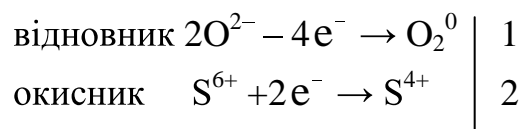
З подальшим додаванням надлишку амоній сульфїду утворюється ферум(II) сульфїд:



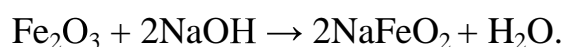
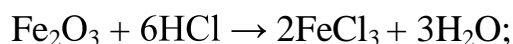
Ферум(III) оксид утворюється у великих кількостях внаслідок випалювання піриту:



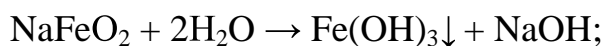
а також у процесі прожарювання ферум(III) гідроксиду або солей феруму(III):



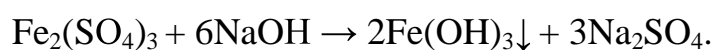
Ферум(III) оксид – це порошок червоно-бурого кольору, нерозчинний у воді, виявляє слабкі амфотерні властивості:



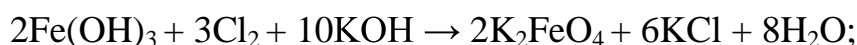
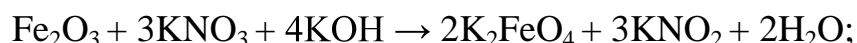
Під дією води утворений ферит (NaFeO_2) підлягає гідролізу:



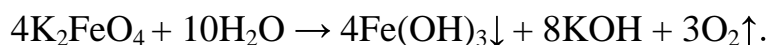
Амфотерні властивості (із переважанням основних) має також **ферум(III) гідроксид**, який утворюється у вигляді червоно-бурого осаду під час дії лугів на солі феруму(III):



Із сполук Феруму вищого ступеня окиснення одержано солі **фератної кислоти** H_2FeO_4 , яка не існує у вільному стані. Ферати одержують окисненням ферум(III) оксиду або ферум(III) гідроксиду сильними окисниками в разі нагрівання:



У розчинах калій ферат має червоно-фіолетове забарвлення, яке поступово зникає під час його розкладу, що відбувається із виділенням кисню та утворенням бурого осаду:



Усі ферати виявляють сильні окисні властивості, і перевершують за цими показниками навіть сполуки мангану(VII). Наприклад, у кислому середовищі ферати окиснюють хром(III) до хрому(VI)



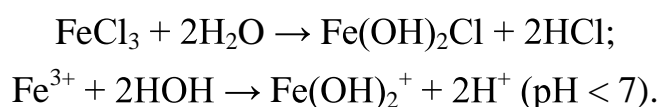
а з хлоридної кислоти виділяють вільний хлор



Водні розчини солей феруму(II) майже безбарвні, тоді як забарвлення солей феруму(III) може помітно змінюватися залежно від концентрації – від світло-жовтого та жовто-гарячого до коричневого. Найбільше практичне значення має кристалогідрат феруму(II) сульфату або **залізний купорос** $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Він використовують у сільському господарстві як інсектицид та лікувальний засіб; у

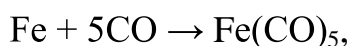
виробництві мінеральних барвників та при фарбуванні тканин; як консервант деревини; як компонент електролітів у гальванотехніці. Залізний купорос застосовують у медицині для лікування анемії, недокрів'я та як кровоспинний засіб. Суттєвим недоліком цієї сполуки є те, що вона помітно окиснюється на повітрі. Більш стійким до такого окиснення є гексагідрат амоній-ферум(II) сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який ще називають *сіллю Мора* та використовують як відновник у аналітичній хімії.

Із галогенідів феруму(III) найбільше практичне значення має хлорид, який виділяється із водних розчинів у вигляді кристалогідрату $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У воді ферум(III) хлорид підлягає гідролізу:



Ферум(III) хлорид застосовують у медичній практиці як дезінфікуючий та кровоспинний засіб, для травлення мідних пластин у гальванопластиці, а в органічній хімії – як окисник. Амоній-ферум(III) сульфат або *залізо-амонійні залуни* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ використовують як коагулянт, для травлення металів та як індикатор у аналітичній хімії.

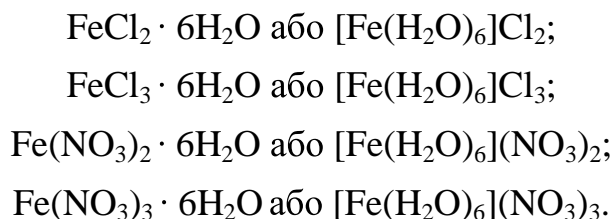
Відомо, що Ферум здатний також до утворення сполук лише за рахунок донорно-акцепторних взаємодій. Так, унаслідок нагрівання тонкого порошку заліза у струмені чадного газу за температур 150–200 °C та підвищеного тиску утворюється ферум пентакарбоніл:



який являє собою летку отруйну рідину жовтого кольору, розчинну в органічних розчинниках та нерозчинну у воді. Його молекула має конфігурацію тригональної біпіраміди, що відповідає стану dsp^3 -гібридизації δ -зв'язуючих орбіталей атома Феруму. При цьому для карбонілів діє правило, за яким вони мають такий склад, де неподілені пари електронів молекул CO доповнюють конфігурацію атома металу до будови найближчого інертного газу, тобто таких пар повинно бути п'ять, чим і визначається координаційне число центрального атома.

Але найбільш характерними для Феруму треба вважати комплексні сполуки, де роль комплексоутворювачів виконують іони Fe^{2+} та Fe^{3+} , в октаедричній конфігурації яких спостерігається d^2sp^3 -гібридизація, причому для обох іонів

характерним є координаційне число 6. Найпростішим прикладом комплексних сполук Феруму можна вважати аквакомплекси – гідратні форми їх солей:

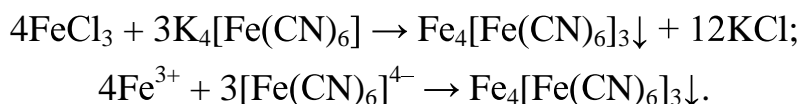


Ферум може утворювати комплексні сполуки як катіонного, так і аніонного типу, а також електронейтральні, у яких іони металу координують навколо себе молекули амоніаку, амінів, а також галогеніди, ціаніди та тіоціанати: $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{FeCl}_4]^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CNS})_3]$.

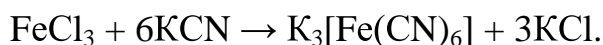
Найбільш стійкі комплексні сполуки Феруму утворюються за участю залишків ціанідної кислоти



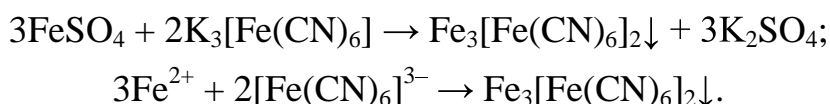
Сполука, що при цьому утворилася, має назву калій гексаціаноферат(II) або *жовта кров'яна сіль*. Її використовують для аналітичного визначення іонів феруму(III). Цей реагент з іонами Fe^{3+} утворює інтенсивно синій осад *берлінської блакиті*, який застосовують як синій пігмент:



Унаслідок дії на розчини солей феруму(III) надлишку KCN утворюється комплексна сполука калій гексаціаноферат(III) або *червона кров'яна сіль*



Калій гексаціаноферат(III) є аналітичним реагентом для визначення іонів Fe^{2+} у розчині. При цьому утворюється осад *турбулевої сині*:



Якісною реакцією для виявлення іонів Fe^{3+} може слугувати також утворення забарвлених у червоний колір тіоціанатних комплексів, склад яких має змінний характер залежно від концентрації лігандів у розчині.

6.3. Біологічна роль Феруму

Сполуки Феруму відіграють важливу роль у житті рослин, тварин і людини. У рослин цей елемент входить до складу цитоплазми, бере активну участь у фотосинтезі. У разі нестачі Феруму хлорофіл не утворюється, а рослини втрачають здатність поглинати вуглекислий газ. Вирощені на субстраті без вмісту цього елемента, вони мають білі листя (рис. 6.3).



Рис. 6.3. Ознаки нестачі Феруму в рослин

Нестача Феруму – одна з найпоширеніших причин виникнення в рослин захворювання **хлорозу**. Як правило, хлороз можна зустріти на лужних, карбонатних ґрунтах. Іноді хлороз зустрічається на ґрунтах, в які внесли надмірну кількість фосфатних добрив. Найбільш чутливі до нестачі Феруму троянди, яблуні, у меншій мірі – хвойні дерева і чагарники, рододендрони, лохина і газонні трави. Хлороз проявляється різким, рівномірним зблідненням листової пластинки. Іноді, на ранніх стадіях, прожилки залишаються зеленими. Розпізнати, що це дефіцит Феруму, можна по тому, що блідою є, як правило, тільки верхівка рослини, нижнє листя залишається зеленим. Зазвичай, дефіцит Феруму в рослини особливо яскраво проявляється у другій половині сезону. Із внесенням навіть невеликих доз Феруму у ґрунт рослини одразу набувають зеленого забарвлення.

Серед усіх важких металів, що містяться у живих організмах, Феруму належить одна з провідних ролей. Органічні сполуки, до складу яких входить цей мікроелемент, беруть активну участь у біологічних процесах, які відбуваються під час дихання та фотосинтезу. Це пояснюється дуже високим ступенем їх каталітичної активності.

За підрахунками академіка О.І. Опаріна, каталітична дія 1 мг Феруму у складі ферменту *каталази* відповідає каталітичній дії 10 т неорганічного Феруму. На цій підставі Дж. Бернал вважає, що цей елемент відіграє вагомую роль у виникненні первинних форм життя на Землі. Ферум є дуже важливим для росту та розвитку рослин, його середній вміст у сухій масі коливається від 25 до 130 мг/кг (а в деяких травах може досягати 1200 мг/кг), що ставить його в один ряд із таким біоелементом, як Фосфор. Про важливість ролі Феруму в біохімії рослин свідчать такі факти:

- Ферум присутній у гемі та негемових білках і концентрується переважно у хлоропластах;
- органічні комплекси Феруму беруть активну участь у перенесенні електронів під час фотосинтезу;
- процес утворення хлорофілу перебігає за участю Феруму;
- негемові ферумумісні білки беруть участь у відновленні нітритів і сульфатів;
- Ферум безпосередньо долучається до метаболізму нуклеїнових кислот;
- іони Fe^{2+} та Fe^{3+} виконують каталітичну та структурну функції у живих тканинах.

В основі реакцій, що відбуваються під час дихання рослин та фотосинтезу, лежать окисно-відновні процеси. Для того щоб організм зміг використати енергію, акумульовану в органічних речовинах, вони мають бути окиснені киснем повітря. Цей процес відбувається за допомогою ферумумісних ферментів *пероксидази* та *каталази*; до нього також долучаються *цитохроми* і комплексний фермент *цитохромоксидаза*, що містять у своєму складі Ферум та Купрум. Каталаза та пероксидаза містять однаковий протогематин (рис. 6.4), але виконують різні ферментативні функції. Установлено, що кисень повітря окиснює органічні сполуки (терпени, каротиноїди, ненасичені жирні кислоти) до пероксидів або пероксидоподібних сполук, які під дією пероксидази легко окиснюють полі феноли, тобто пероксидаза бере участь у окисненні дихальних хромогенів і перетворенні їх на дихальні ферменти – в одному з важливих етапів аеробного дихання рослин.

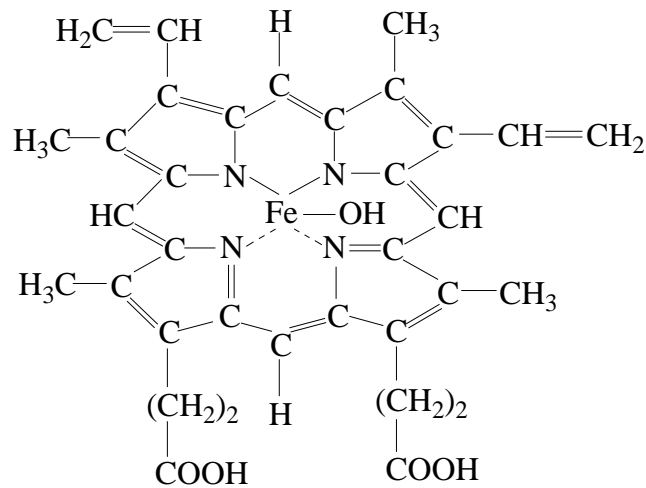


Рис. 6.4. Схема будови гематину

В організмі дорослих людей міститься близько 3,5 г Феруму. Основна його маса входить до складу дихального пігменту крові – **гемоглобіну**, який здійснює перенесення кисню від органів дихання до тканин, а вуглекислого газу – у зворотному напрямку. Завдяки гемоглобіну клітини крові еритроцити (рис. 6.5), мають червоний колір, тому їх називають червонокривцями.

Приблизно 20 % Феруму відкладається в організмі в печінці, селезінці, м'язовій тканині, кістковому мозку. Така ж сама частка Феруму бере участь в утворенні ферментних систем.

Ферум є важливим біогенним елементом, який виконує в організмі багато функцій.

Ферум бере участь в процесах кровотворення: він є обов'язковим компонентом небілкової частини гемоглобіну, входить до складу еритроцитів і сприяє транспортуванню кисню і вуглекислого газу у кров'яному руслі.

Ферум входить також до складу міоглобіну і виконує роль депо кисню в організмі. Це дозволяє нирцям затримувати дихання, витрачаючи кисень міоглобіну. Крім цього, міоглобін є дихальним білком не лише скелетної му-

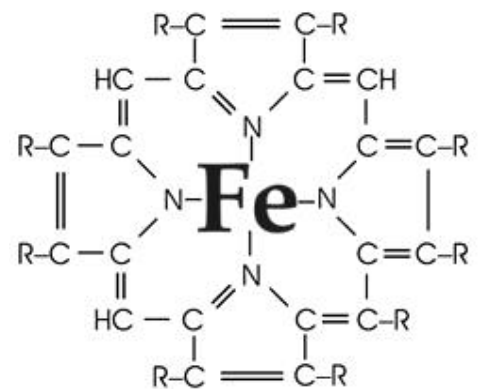


Рис. 6.5. Еритроцит крові

скулатури, але і серцевої. Ферум сприяє активній працездатності м'язів під час фізичних навантажень, забезпечує витривалість організму. Люди, що займаються спортом, мають отримувати достатню кількість мінералу. Ферум регулює клітинний метаболізм, підтримує імунну систему організму; активно руйнує продукти перекисного окиснення, сприяє нейтралізації гідроген пероксиду за допомогою ферменту каталази. Ферум активізує процес фагоцитозу, тим самим захищаючи організм від хвороботворних мікроорганізмів; виводить токсини і шлаки; з його допомогою здійснюється фільтрація шкідливих речовин у печінці. Активізуючи білок інтерферон, Ферум активно бореться з вірусами. Ферум є компонентом багатьох білкових і ферментних систем організму; бере участь у синтезі ДНК і полімерних молекул. Ферум бере участь в енергетичному обміні, регулюючи процес передачі кисню у цитохроми клітини, а також бере участь у обміні холестерину та в синтезі гормонів щитовидної залози, які здійснюють метаболічні функції в організмі.

Ферум впливає і на роботу нервової системи, а також на стан шкірних покривів, активізує засвоєння вітамінів групи В.

На всмоктування Феруму впливають різні чинники. Наприклад, гастрит зі зниженою кислотністю та дисбактеріоз у кишківнику уповільнюють адсорбцію Феруму у шлунку. Гормональні порушення, патологія обміну вітаміну С, пухлинні захворювання також знижують доступність Феруму для організму. Надлишок вітаміну Е, Кальцію, Цинку і Фосфору пригнічує рівень Феруму у крові.

Причин нестачі Феруму є безліч: суворі дієти, відмова від м'ясної їжі, інтенсивні фізичні навантаження, спортивні тренування, вагітність і годування груддю, крововтрати після важких травм та хірургічних втручаннях.

Дефіцит Феруму спричиняє зменшення кількості еритроцитів і гемоглобіну, внаслідок чого в організмі розвивається хвороба крові – **анемія (недокрів'я)**. симптомами цієї хвороби, небезпечної через зниження імунітету, є м'язова слабкість, сухість і блідий вигляд шкірних покривів, деформація нігтів, ламкість волосся, закрепи.

Як проти анемічні засоби в медичній практиці Феруму широко використовують препарати Феруму – **фероплекс, феромед, ферлецид** та **феро-градумент**. Їх основою є ферум(II) сульфат у комплексі із фолієвою та аскорбіновою кис-

цьому випадку Ферум добре всмоктується в організмі. Чай і кава уповільнюють засвоєння Феруму, їх краще замінити соками.

Усі продукти, які містять Ферум, поділяють на два види: продукти, що містять *гемове залізо* (м'ясо, печінка, кров'янка) та продукти, що містять *негемове залізо* (продукти рослинного походження: горіхи, бобови, гречка, шовковиця, чорнослив, курага, зелень).

Запитання для самоконтролю

1. Ураховуючи електронну будову атома Феруму, як можна пояснити його типові ступені окиснення?

2. Наведіть приклади найбільш розповсюджених мінералів, що містять Ферум. Чи зустрічається у природі самородне залізо?

3. Охарактеризуйте промислові способи видобування металічного заліза. Якими є основні переваги електрометалургії порівняно із альтернативними методами одержання цього металу?

4. Наведіть приклади бінарних сполук Феруму та дайте їм назви. Що таке цементит?

5. Складіть рівняння реакцій, що лежать в основі взаємодії металічного заліза із мінеральними кислотами. У чому полягає явище пасивації цього металу по відношенню до деяких із них?

6. Який спосіб захисту заліза від корозії є надійнішим: оцинкування чи лудження? У чому полягає їх принципова відмінність?

7. Наведіть приклади солей Феруму(II) та (III), які мають широке практичне застосування в агровиробництві.

8. Якими є типові координаційні числа іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} в їх комплексних сполуках? Наведіть приклади.

9. Чому Ферум вважається мікроелементом, незважаючи на його відносно великий вміст в організмі людини? Відповідь поясніть.

10. Охарактеризуйте біологічну роль Феруму в рослинних та тваринних організмах. Якою є добова потреба людини у цьому елементі?

Тестові завдання

1. Серед наведених нижче тверджень про залізо як просту речовину єдиним правильним є таке:

- (A) залізо притягується магнітом; (C) залізо міститься у рудах;
(B) залізо входить до складу іржі; (D) залізо входить до складу крові.

2. До складу якого з природних мінералів входить Ферум?

- (A) галіт; (C) плюмбіт;
(B) пірит; (D) малахіт.

3. Який із наведених нижче відновників застосовують для одержання заліза?

- (A) водень; (C) алюміній;
(B) вуглець; (D) всі зазначені вище.

4. Коефіцієнт перед формулою відновника в рівнянні реакції металічного алюмінію з ферум(III) оксидом дорівнює:

- (A) 1; (C) 3;
(B) 2; (D) 4.

5. Розчинення заліза у хлоридній кислоті буде пошвидлюватися за умови:

- (A) зменшення концентрації кислоти в розчині; (C) розбавлення розчину кислоти водою;
(B) подрібнення заліза; (D) зниження температури.

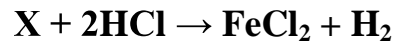
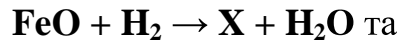
6. Із утворенням солі та виділенням водню взаємодіють:

- (A) Fe та H_2SO_4 (розб.); (C) Mg та H_2SO_4 (конц.);
(B) Cu та H_2SO_4 (розб.); (D) Ag та H_2SO_4 (конц.).

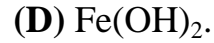
7. Концентровану нітратну кислоту можна транспортувати у сталевих цистернах, оскільки:

- (A) залізо не розчиняється в мінеральних кислотах; (C) концентрована нітратна кислота не діє на метали;
(B) концентрована нітратна кислота не реагує із залізом; (D) нітратна кислота є слабким електролітом.

8. У схемах перетворень речовин



позначенню “X” відповідає така формула:



9. Скорочене іонне рівняння $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ відповідає взаємодії таких речовин:

(A) нерозчинної солі феруму(III)

(C) розчинної солі феруму(III)

та розчину лугу;

та розчину лугу;

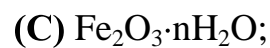
(B) нерозчинної солі феруму(III)

(D) розчинної солі феруму(III)

та води;

та води.

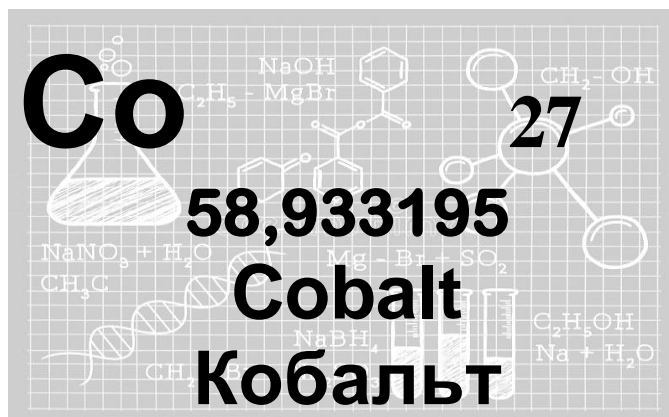
10. Серед наведених нижче сполук феруму(II) та феруму(III) комплексною сіллю є:



РОЗДІЛ 7. КОБАЛЬТ

7.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Кобальт – це хімічний елемент 4-го періоду VIIIВ підгрупи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Він є представником родини *d*-елементів. На зовнішньому енергетичному рівні атома Кобальту знаходиться два *s*-електрони, а на передзовнішньому відбувається заповнення *d*-підрівня (рис. 7.1).



У порівнянні з попередніми *d*-елементами у Кобальту відбувається подальша стабілізація *3d*-орбіталі, тому вищий ступінь окиснення Кобальту є нижчим, ніж у Феруму. Для Кобальту найбільш типові ступені окиснення становлять +2 та +3, причому першому відповідає іон Co^{2+} , який утворюється внаслідок втрати атомом $4s^2$ -електронів, а другому – іон Co^{3+} , у якого відсутні $3d^1 4s^2$ -електрони.

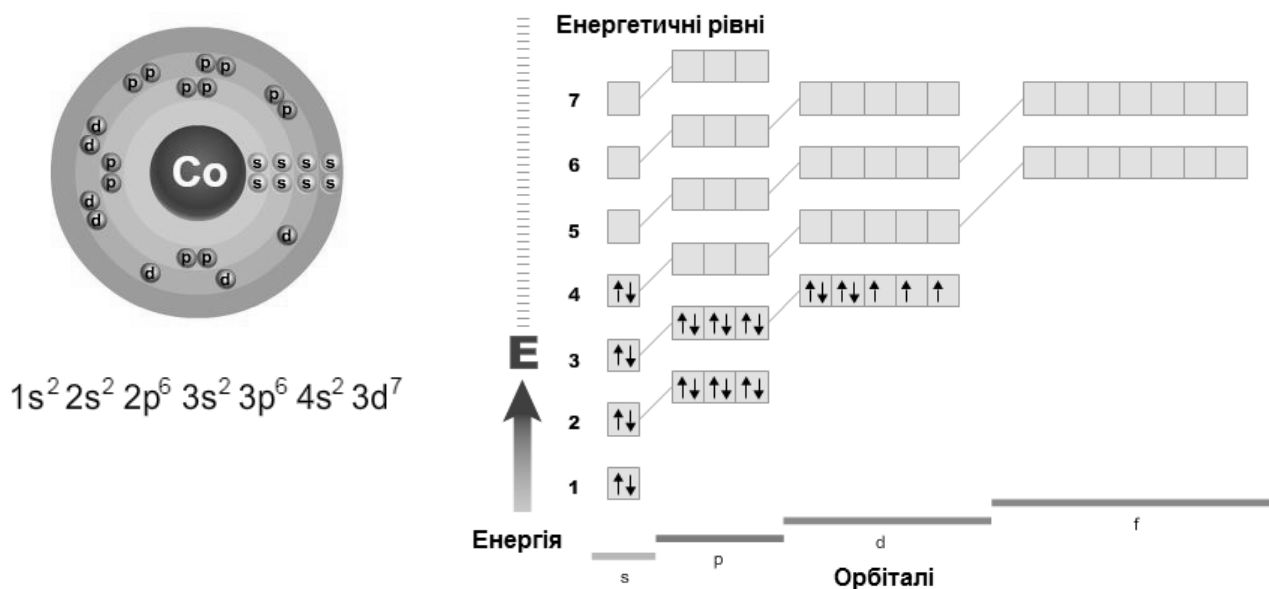


Рис. 7.1. Електронна конфігурація атома Кобальту

Оксиди кобальту здавна використовувалися для фарбування скла і емалей у глибокий синій колір. До XVII ст.. секрет одержання фарби із руд тримався в таємниці. Ці руди в Саксонії називали “кобольд” (нім. *kobold* – домовик, злий

гном, що заважав рудокопам видобувати руду і виплавляти з неї метал). Відкриття Кобальту належить шведському хіміку Г. Брандту. У 1735 році він виділив із підступних “нечистих” руд новий сріблясто-білий зі слабким рожевим відтінком метал, який запропонував називати “*кобольд*”. Пізніше ця назва трансформувалась у “*кобальт*”. Деякі найважливіші властивості Кобальту наведені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Властивості Кобальту

Вміст у земній корі, мас. %	$4 \cdot 10^{-3}$
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
Радіус атома, нм	0,126
Енергія іонізації, еВ	7,86
Густина, г/см ³	8,33
Температура плавлення, °С	1495
Температура кипіння, °С	3185
Стандартний електродний потенціал Co/Co ²⁺ , В	-0,277
Ступені окиснення	0, +2, +3

У природі Кобальт знаходиться у вигляді двох стабільних ізотопів – ⁵⁹Co (99,83 %) і ⁵⁷Co (0,17 %). Серед штучно одержаних радіоактивних ізотопів найбільше значення має ⁶⁰Co (T_{1/2} = 5,24 років). Цей ізотоп широко використовують як тривале джерело γ -випромінювання. На його основі побудовано ряд приладів: γ -дефектоскопи, безконтактні вимірювачі вологості, маси тощо. У медицині ⁶⁰Co застосовують для діагностики та лікування.

Кобальт у природі зустрічається у складі різноманітних мінералів (їх понад сорок): арсенідів, сульфідів і сульфоарсенідів, арсенатів і сульфатів, оксидів і карбонатів. Наприклад, *кобальтин (кобальтовий блиск)* CoAsS у вигляді кристалів кубічної форми із металічним блиском, *сафлорит* (Co,Fe)As₂, *скутеру-дит* CoAs₃, *еритрин (кобальтові квіти)* Co₃(AsO₄)₂ · 8H₂O – скупчення дрібних моноклінних кристалів червоно-рожевого кольору (рис. 7.2), *асболан* Co₂O₃ · CaO · pMnO₂ · qFe₂O₃ · nH₂O є смолистим утворенням чорно-коричневого кольору.

Кобальт міститься також у деяких мідних, нікелевих, залізних та поліметалічних рудах. Сполуки Кобальту знаходяться у ґрунті, рослинних і тваринних

організмах, морській воді та джерелах мінеральних вод.



а

б

в

**Рис. 7.2. Природні сполуки Кобальту: а – кобальтин;
б – еритрин; в – сафлорит**

Концентрація Кобальту у ґрунтових розчинах у більшості випадків є достатньо низькою і змінюється від 0,3 до 87 мкг/дм³. У природних умовах Кобальт зустрічається у двох ступенях окиснення: Co^{2+} та Co^{3+} . Можливе також утворення комплексного аніона $\text{Co}(\text{OH})_3^-$. Унаслідок вивітрювання в кислому середовищі у присутності окисників Кобальт стає відносно рухливим, але через активну сорбцію оксидами Феруму та Мангану, а також глинистими мінералами не мігрує в розчинній фазі. Відомо, що рухливість Кобальту суттєвим чином залежить від складу органічної речовини ґрунту. Зокрема, органічні хелати Кобальту є легкорухливими та активно транспортованими у ґрунтах сполуками.

Вміст Кобальту у продуктах харчування рослинного походження коливається від 8 до 200 мг/кг сухої маси. Найбільше його в листках капусти та салату (100–210 мг/кг), плодах томатів (62–200 мг/кг), огірків (87–170 мг/кг), коренеплодах моркви (37–120 мг/кг), бульбах картоплі (37–120 мг/кг), а найменше – в яблуках (8,3–16,0 мг/кг) та апельсинах (19–45 мг/кг). Критичний вміст Кобальту, необхідний для харчування пасовищних тварин, складає приблизно 0,08–0,10 мг/кг сухої маси.

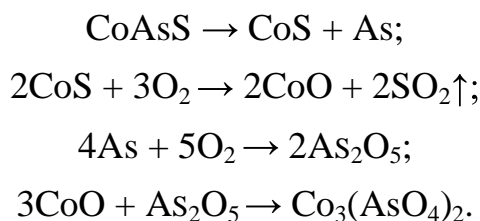
7.2. Одержання і властивості

Кобальт – це твердий, сріблясто-білий, ковкий метал, за зовнішнім виглядом схожий на залізо, має магнітні властивості і лише за температури 1120 °С переходить у немагнітну модифікацію. До 430 °С стійкою є α -форма Кобальту з гексагональними щільно упакованими ґратками, а вище цієї температури – його β -форма з гранецентрованою кубічною ґраткою.

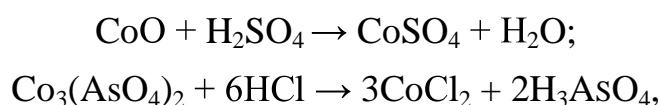
Кобальт є зв'язуючим металом у надтвердих сплавах із залізом, хромом,

ванадієм, молібденом, вольфрамом тощо. Сталь, що містить кобальт, є дуже твердою і застосовується для виготовлення швидкоріжучих та гірничобурових інструментів, знарядь для різання чавуну і кераміки. Ще твердішими є сплави кобальту із хромом, молібденом та вольфрамом, наприклад побідит. Сплави кобальту із залізом і нікелем – це магнітні матеріали для трансформаторів, телефонних мембран, ультразвукової апаратури, звукозаписуючих пристроїв, магнітних дзеркал тощо.

Руди, з яких видобувають кобальт, є дуже різноманітними за своїм хімічним та мінералогічним складом. Вміст Кобальту в них коливається у широких межах. Неокиснені руди (сульфідні, арсенідні), особливо комплексного складу, вважаються промисловими навіть за концентрації Кобальту 0,15 % і менше, оскільки вони підлягають збагаченню. Промислове одержання кобальту є складним багатостадійним процесом. Складності пов'язані із тим, що в рудах разом із кобальтом присутні залізо, нікель, свинець, цинк, кадмій, мідь, вісмут та інші метали, які підлягають відокремленню. Першим етапом є процес випалювання кобальтових руд на повітрі (наприклад, CoAsS , NiAsS , FeAsS), тобто переведення їх у суміш оксидів та арсенатів:

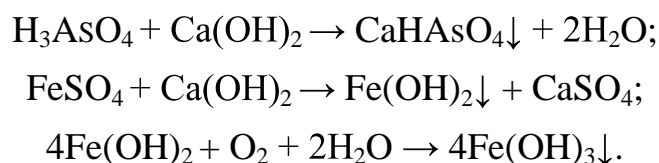


Одержану суміш розчиняють у сульфатній або хлоридній кислоті:



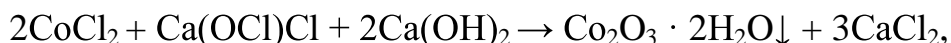
а далі водень сульфідом осаджують сульфід Купруму, Бісмуту та Плюмбуму.

Після фільтрування осаду відділяють Арсен та Ферум за допомогою вапна; перший випадає у вигляді малорозчинного кальцій гідрогенарсенату, а другий – у вигляді ферум(III) гідроксиду:



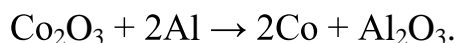
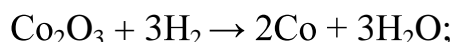
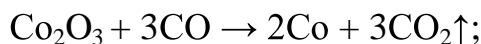
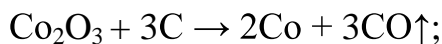
Після відокремлення осаду у фільтрат додають необхідну кількість хлорного вапна для розділення Кобальту і Нікелю. Спочатку випадає чорний ко-

бальт(III) оксид:



тоді як більша частина Нікелю залишається у розчині.

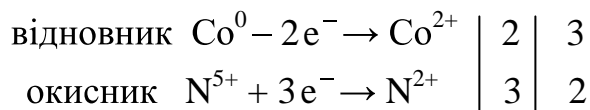
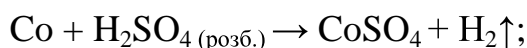
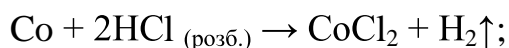
Виділений кобальт(III) оксид відновлюють вуглецем, карбон(II) оксидом, воднем або алюмотермічним методом:



Для рафінування металічного кобальту застосовують його електролітичне відновлення із сульфатних розчинів.

За звичайних умов кобальт є достатньо стійким. Під час нагрівання він взаємодіє з багатьма неметалами (галогенами, киснем, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем, кремнієм, бором), утворюючи в найпростішому випадку бінарні сполуки, а також цілий ряд сполук нестехіометричного складу, зокрема: Co_3C , Co_2N , CoSi , Co_2P , CoB та ін.

Кобальт, як метал середньої активності, є стійким до дії води. Лише у разі нагрівання вище 300°C він вкривається оксидною плівкою, повільно розчиняється у розбавлених мінеральних кислотах:



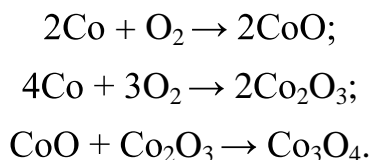
Концентрована нітратна кислота на холоді пасивує кобальт. Із лугами він практично не взаємодіє.

Кобальт(II) хлорид CoCl_2 та його численні кристалогідрати використовують як протраву для фарбування тканин, а також як компоненти розчинів для нанесення кобальту на поверхні різноманітних металів. Їх здатність змінювати забарвлення в залежності від ступеня гідратації активно застосовують в індикаторах вологості повітря.

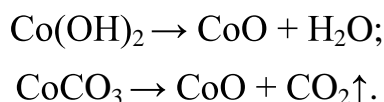
Кобальт(II) сульфат CoSO_4 із водних розчинів може кристалізуватися у вигляді кристалогідратів із різною кількістю молекул води – від 1 до 7. Ці спо-

луки широко застосовують як компоненти електролітів для кобальтування поверхонь металів та як пігменти для скла і кераміки.

Із киснем кобальт у компактному стані за звичайних умов не реагує, проте тонкоподрібнений кобальт може самозайматися. Під час нагрівання на повітрі він повільно окиснюється, а за температури 1000 °С швидко згоряє, перетворюючись на змішаний кобальт(II, III) оксид:



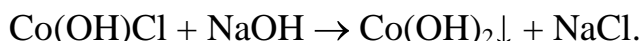
Кобальт(II) оксид CoO – це сіро-зелені кристали, які можна одержати за термічним розкладом кобальт(II) гідроксиду чи карбонату:



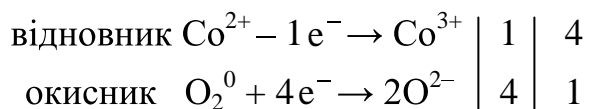
Кобальт(II) гідроксид Co(OH)₂ існує у вигляді двох модифікацій: α-форма має вигляд синього осаду, а β-форма – рожевого; обидві погано розчинні у воді, але взаємодіють із гарячими концентрованими розчинами лугів та мінеральних кислот. Одержують кобальт(II) гідроксид дією лугів на розчини солей кобальту(II). Спочатку утворюється синій осад основного кобальт(II) хлориду:



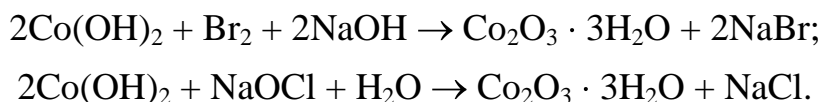
який під дією надлишку лугу поступово переходить у рожевий кобальт(II) гідроксид



Кобальт(II) оксид та гідроксид схожі на відповідні сполуки феруму(II). Вони також мають основний характер і здатні до окиснення на повітрі:



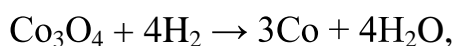
Хлорна та бромна вода, гіпохлорити металів, а також H₂O₂ та інші окисники взаємодіють із Co(OH)₂ у лужному середовищі з утворенням Co₂O₃ · 3H₂O чорно-коричневого кольору:



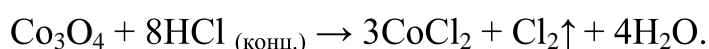
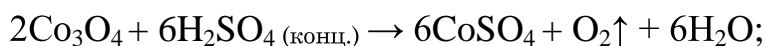
Кобальт(II) гідроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ взаємодіє із амоніаком чи солями амонію з утворенням комплексних сполук



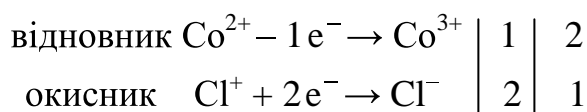
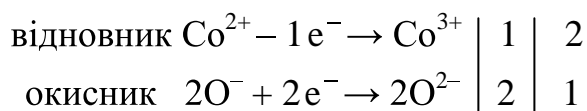
Кобальт(III) оксид Co_2O_3 у чистому вигляді не виділений. Він існує в гідратованій формі $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або входить до складу змішаного оксиду $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, який порівняно легко відновлюється воднем до вільного металу



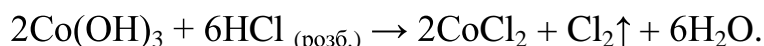
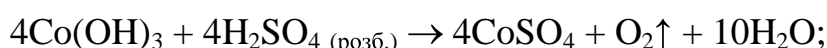
він є хімічно інертним, не реагує з водою та з мінеральними кислотами, які розкладають його лише за умов тривалого кип'ятіння:



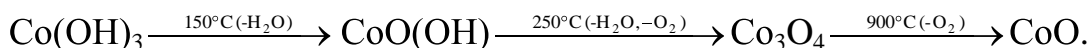
Кобальт(III) гідроксид отримують шляхом окиснення $\text{Co}(\text{OH})_2$:



Кобальт(III) гідроксид виявляє сильні окисні властивості:



Треба зазначити, що термічним зневодненням $\text{Co}(\text{OH})_3$ кобальт(III) оксид Co_2O_3 у чистому вигляді не утворюється:



Оксигеновмісні сполуки Кобальту широко застосовують для виготовлення фарб та емалей надзвичайної стійкості, а також художніх фарб:

- кобальтова синя (**тенарова синь**) $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
- кобальтова блакитна $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$;
- кобальтова зелена (**ріманова зелень**) $\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$;
- кобальтова жовта (**ауреолін**) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
- кобальтова смальта – силікати Кобальту та Калію.

Із карбон(II) оксидом Кобальт утворює ряд карбонільних сполук. Найпростішою з них є $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – це оранжеві кристали, нерозчинні у воді, але добре

7.3. Біологічна роль Кобальту

Головна фізіологічна роль Кобальту, як і інших мікроелементів, полягає в підвищенні активності різноманітних ферментів, які є каталізаторами багатьох процесів у рослинних організмах. У рослинах Кобальт позитивно впливає на накопичення хлорофілу, підвищує стійкість до руйнування у темряві, збільшує міцність комплексу з білками.

У рослинах Кобальт знаходиться у складі різних органічних сполук, найчастіше – у *коферментах*.

Уміст Кобальту в рослинах коливається у широкому діапазоні: від 0,05 до 2,0 мг/1 кг сухої маси. У бобових рослинах Кобальту більше, ніж у травах. У рослинах гіперакумуляторах значення цього показника можуть сягати 4000–10000 мг/кг. Після поглинання більша частина Кобальту затримується в коренях.

Кобальт – це мікроелемент (необхідна кількість для рослин – до 12 мг/кг сухої маси), який є складовою частиною вітаміну B₁₂ та позитивно діє на формування нітрогенфіксуєчих бульбочкових бактерій у бобових культур, покращує ріст і розвиток рослин, бере участь у окисно-відновних реакціях, фотосинтезі (підвищує кількість хлорофілу), синтезі нуклеїнових кислот, сприяє інтенсивності проходження процесів дихання, утворення в рослин вуглеводів, жирів, цукрів, вітамінів (аскорбінова кислота), активізує ферменти, прискорює розвиток вегетативних органів, сприяє цвітінню, формує морозостійкість, жаростійкість (підвищує загальний вміст води), збільшує стійкість до стрес-факторів, хвороб, у злакових – стійкість до вилягання, підвищує врожайність, покращує якість вирощеної продукції, сприяє кращому засвоєнню з ґрунту Нітрогену, Калію, Фосфору, Магнію та обмежує надходження до органів сільськогосподарських рослин важких металів. Кобальт може вільно пересуватися з листків в інші органи рослини. це є важливим показником у процесі позакореневого підживлення, взаємодіє з Манганом, Ферумом.

Кобальт використовують в рослинництві для підвищення вегетативної маси рослин. У люцерни, люпину, конюшини та інших цінних кормових трав родини Бобових, він включається в ферментативні реакції нітрогенфіксації, що відбуваються за допомогою бульбочкових бактерій.

Нестача Кобальту проявляється такими симптомами, як знебарвлення листових пластинок і втратою ними здатності до фотосинтезу, уповільненням ростових процесів і порушенням всього циклу розвитку рослини (рис. 7.3). Чутливими до дефіциту Кобальту є: квасоля, горох, конюшина, люцерна.



Рис. 7.3. Ознаки нестачі Кобальту в рослин

Ознаки недостатньої кількості Кобальту подібні до ознак азотного голодування, при цьому ослаблюється інтенсивність фізіолого-біологічних процесів (уповільнення росту та розвитку рослини, знижується активність нітрогенфіксуючих бульбочкових бактерій та зменшення врожайності), порушується біосинтез білків (кобальтовий хлороз – пожовтіння листків).

Надлишковий вміст Кобальту можливий внаслідок порушення норм внесення мікродобрих. Найбільш чутливі до надлишку мікроелемента такі злакові культури: овес, ячмінь, рис.

Наявність Кобальту у трав'яній рослинності є дуже важливою для пасовищних тварин. Визначено: якщо вміст Кобальту в ґрунті менше 5 мг/кг, то спостерігається його дефіцит у рослинності, що перешкоджає нормальному розвитку тварин. Критичний рівень вмісту Кобальту, необхідний для тварин, становить 0,08–0,10 мг/кг сухої маси рослин.

Від нестачі Кобальту у тварин розвивається авітаміноз, сповільнюється утворення гемоглобіну, нуклеїнових кислот, білків, спостерігається ендемічний зоб. Дефіцит Кобальту може спричинити захворювання сільськогосподарських тварин на *сухотку*: тварини втрачають апетит, у них розвивається анемія, затримується ріст і розвиток організму. Лікування цієї хвороби здійснюють за допомогою препаратів, які містять Кобальт, однак при надмірне вживання Кобальту знижує імунобіологічну реактивність організму, порушує умовно-рефлекторну діяльність і т.ін.

Кристалогідрат *кобальт(II) сульфат* $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ застосовують як мікродобриво та мікроелементну добавку до макро-добрив або як компонент премік-

сів для худоби, він позитивно впливає на засвоєння Кальцію та Фосфору. **Кобальт карбонат** CoCO_3 та **кобальт гідроксокарбонати** $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ також використовують в як мікро-добавки до корму тварин.

Кобальт – постійна складова частина крові тварин і людини. Одним із основних факторів утворення еритроцитів і синтезу гемоглобіну є **вітамін B_{12}** – **ціанкобаламін** (рис. 7.4). Наявність Кобальту у складі вітаміну B_{12} підвищує активність цього мікроелемента в мільйон разів.

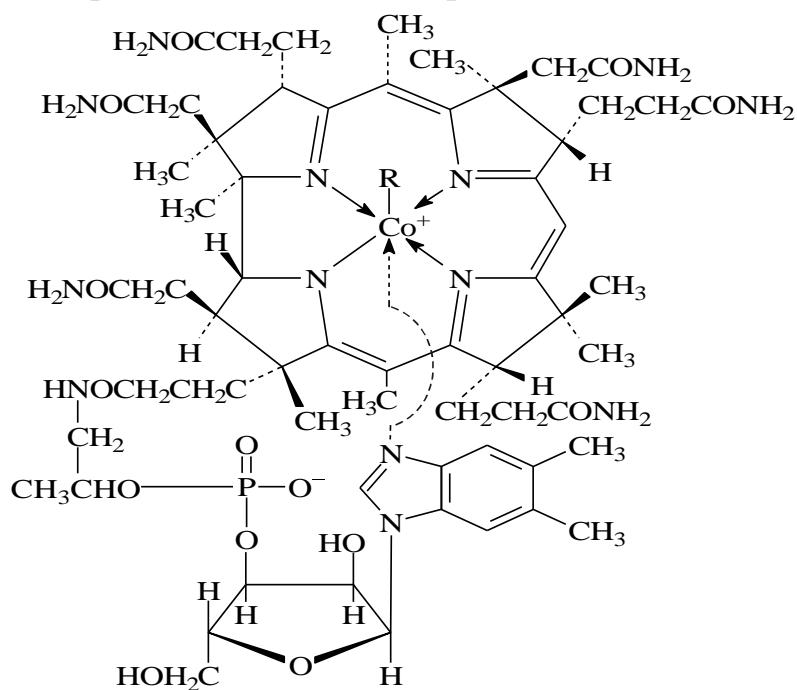


Рис. 7.4. Будова молекули вітаміну B_{12}

Кобальт міститься в таких продуктах, як печінка, нирки, морепродукти, свіжі овочі (буряк, капуста), бобові культури, крупи (манна, рисова, ячнева), у молочнокислих продуктах. Джерелом Кобальту також є вершкове масло, соєва олія, яйця, пророщена пшениця і висівки, гречка, кукурудза. Значна кількість Кобальту міститься у чаї та какао (рис. 7.5).

У медичній практиці використовують декілька препаратів Кобальту: **ціанкобаламін (вітамін B_{12})** та **коамід** (комплексний препарат Кобальту з амідом нікотинової кислоти), ці препарати призначають разом із препаратами Феруму для лікування анемії, захворювань печінки, нервових захворювань, а також у дерматології (лікування захворювань шкіри). **Кобальт(II) сульфат** використовують, лікуючи анемію, пов'язану із вагітністю та пологами, а також у разі маткової кровотечі.



Рис. 7.5. Кобальт у продуктах харчування

Запитання для самоконтролю

1. Складіть електронну конфігурацію атома Кобальту та поясніть його основні валентні можливості. Наведіть приклади сполук кобальту(II) та (III), що входять до складу мінералів і гірських порід.

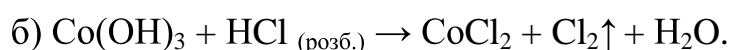
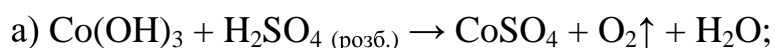
2. Яким є середній вміст Кобальту у продуктах харчування рослинного та тваринного походження?

3. Наведіть послідовність процесів промислового одержання металічного кобальту. У чому полягає сутність явища рафінування металів?

4. Чому концентрована нітратна кислота пасивує кобальт за умов відсутності нагрівання? Наведіть приклади інших металів, що мають схожі властивості.

5. Складіть формули бінарних сполук Кобальту. Які з них можуть мати не стехіометричний склад?

6. За допомогою методу електронного балансу визначте коефіцієнти в наведених нижче рівняннях окисно-відновних процесів:



Які властивості (окисника чи відновника) виявляє кобальт(III) гідроксид у кожному із цих випадків? Відповідь поясніть.

7. Якими є типові координаційні числа іонів Co^{2+} та Co^{3+} у більшості комплексних сполук?

8. Дайте назви наведеним комплексним сполукам Кобальту та зазначте їх тип: а) $K_2[Co(CNS)_4]$; б) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; в) $[Co(H_2O)_6]SO_4$; г) $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Якою є будова комплексної частки в кожному із цих випадків?

9. Складіть рівняння реакції, що лежить в основі якісного аналітичного визначення іонів калію в розчині. Чому схожий аналітичний ефект спостерігають під час його заміни на іон амонію? Відповідь поясніть.

10. Охарактеризуйте біологічну роль Кобальту в рослинних та тваринних організмах. Якою є денна норма споживання людиною цього мікроелементу?

Тестові завдання

1. Електронну формулу атома $[Ar] 3d^7 4s^2$ має такий хімічний елемент:

(A) Mn; (C) Co;

(B) Fe; (D) Ni.

2. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами калій гідроксиду та кобальт(II) хлориду становлять:

(A) 10 та 3; (C) 10 та 4;

(B) 12 та 6; (D) 12 та 4.

3. Коефіцієнт перед формулою окисника в рівнянні реакції дорівнює:



(A) 2; (C) 6;

(B) 4; (D) 8.

4. Від взаємодії концентрованої нітратної кислоти з металічним кобальтом під час нагрівання утворюється:

(A) NO_2 ; (C) NO ;

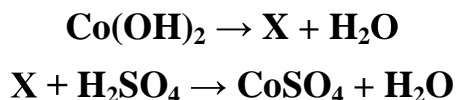
(B) N_2O ; (D) NH_4NO_3 .

5. Сума всіх коефіцієнтів у рівнянні реакції металічного алюмінію з кобальт(III) оксидом дорівнює:

(A) 3; (C) 5;

(B) 4; (D) 6.

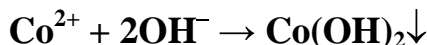
6. У схемах перетворень



позначенню “X” відповідає формула речовини:

- (A) Co_2O_3 ; (C) Co_3O_4 ;
(B) CoO ; (D) Co .

7. Скорочене іонне рівняння реакції відповідає взаємодії таких речовин:



- (A) нерозчинної солі кобальту(II) та розчину кислоти;
(B) металічного кобальту та розчину кислоти;
(C) розчинної солі кобальту(II) та розчину лугу;
(D) кобальт(II) оксиду та розчину лугу.

8. Серед наведених нижче сполук кобальту(II) та (III) комплексною сіллю є:

- (A) $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; (C) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$;
(B) $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$; (D) $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

9. Координаційне число комплексоутворювача у сполуці $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ становить:

- (A) 3; (C) 5;
(B) 4; (D) 6.

10. У чому полягає аналітичний ефект, що виникає в результаті дії натрій гексанітрокобальтату(III) на катіон Калію чи амонію:

- (A) випадання жовтого кристалічного осаду;
(B) випадання білого аморфного осаду;
(C) випадання жовтого аморфного осаду;
(D) випадання білого кристалічного осаду.

РОЗДІЛ 8. КУПРУМ

8.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Купрум належить до ІВ підгрупи 4-го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва і є передостаннім d -елементом періоду. Властивості Купруму обумовлені структурою його валентного електронного рівня – $3d^{10}4s^1$ (рис. 8.1). Оскільки Купрум є передостаннім d -елементом, на d -підрівні його атома повинно було б розташовуватися 9 електронів. Але завдяки стійкості електронної конфігурації d^{10} відбувається “провал” s -електрона на d -підрівень, що є енергетично доцільним. Наявність одного s -електрона обумовлює існування цілої групи сполук, у яких Купрум виявляє ступінь окиснення +1. Але s -електрон, що провалився на d -підрівень, зберігає певну мобільність і за наявності елементів-окисників може легко переходити до них. У цих випадках Купрум виявляє ступінь окиснення +2.

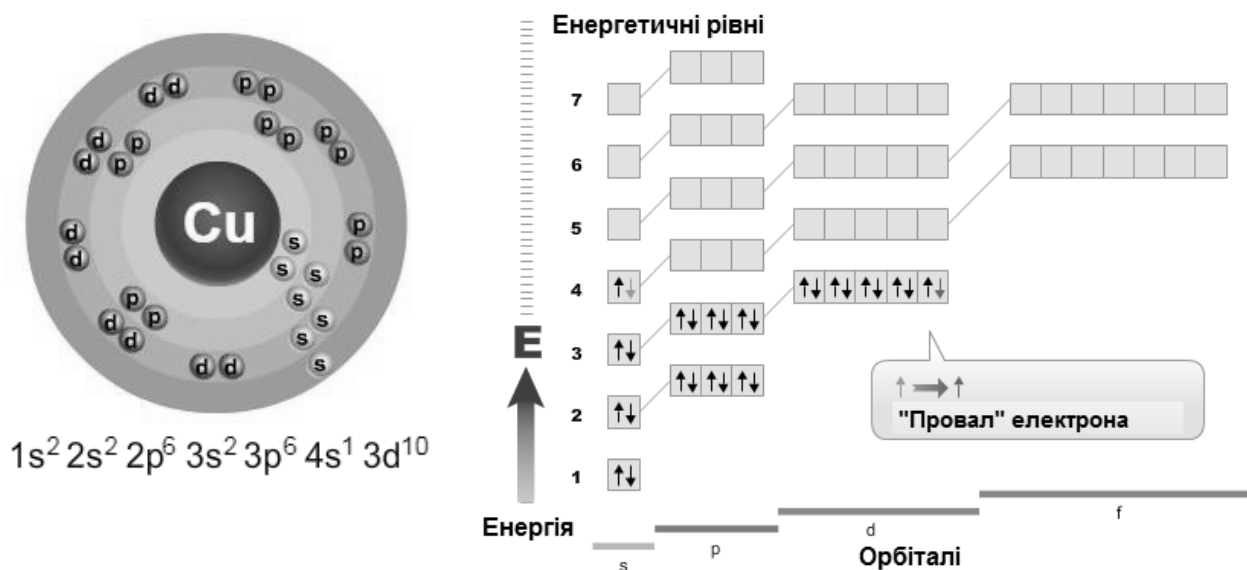
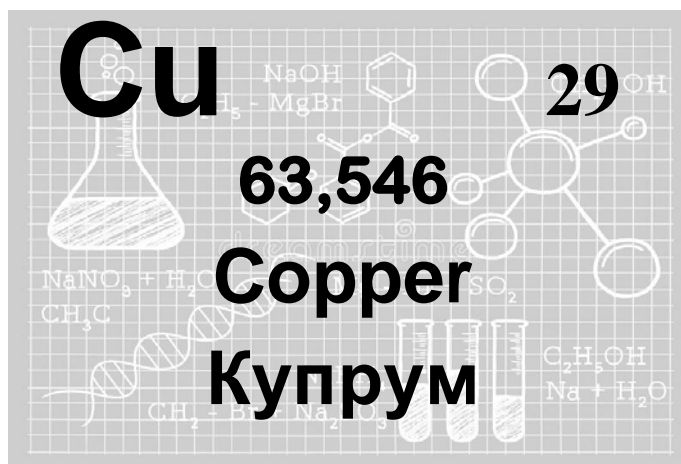


Рис. 8.1. Електронна конфігурація атома Купруму

У разі збудження атома Купруму в утворенні хімічного зв'язку можуть брати участь один чи два *d*-електрони передостаннього електронного шару, оскільки завершення *d*-підрівня атомів цих елементів відбувається внаслідок переходу зовнішнього *s*-електрона і повна стабілізація 18-електронної структури ще не досягається. Відповідно до цього Купрум має здатність виявляти не лише ступені окиснення +1 та +2, але й +3. Деякі найважливіші властивості Купруму наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. Властивості Купруму

Вміст у земній корі, мас. %	0,01
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Радіус атома, нм	0,128
Енергія іонізації, еВ	7,73
Густина, г/см ³	8,96
Температура плавлення, °С	108,3
Температура кипіння, °С	254,3
Стандартний електродний потенціал Cu/Cu ²⁺ , В	+0,34
Ступені окиснення	0, +1, +2, +3

Латинська назва міді “*Cuprum*” пішла від назви острова Кіпр, де було знайдено її велике родовище.

Загальний вміст Купруму в земній корі є порівняно невеликим, але він частіше за інші елементи зустрічається в самородному вигляді (рис. 8.2). Окремі самородки міді можуть досягати значної величини: найбільша знахідка важила близько 420 т, причому без урахування всіх виступаючих частин, які були попередньо відбиті кам'яними сокирами.



Рис. 8.2. Самородна мідь

Мідь порівняно легко піддається обробці, чим і пояснюється її раннє використання людиною для задоволення своїх потреб. Переважна більшість Купруму у природі знаходиться у зв'язаному стані і входить до складу більш

ніж 200 мінералів, які умовно можна поділити на дві групи: *сульфідні* (їх близько 80 %) та *оксидного характеру* (15 %).

Серед сульфідних руд промислове значення мають: *мідний колчедан (халькопірит)* – CuFeS_2 ; *халькозин (мідний блиск)* – Cu_2S ; *ковелін* – CuS , *борніт* – Cu_5FeS_4 , *станнін* – $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, *енаргіт* – Cu_3AsS_4 , *тенантит* – $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ тощо.

Із оксидних мінералів найбільш поширеними є: *малахіт* – $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (рис. 8.3); *куприт* – Cu_2O ; *мелаконіт* – CuO ; *діоптаз* – $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; *торберніт* – $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; *азурит* – $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

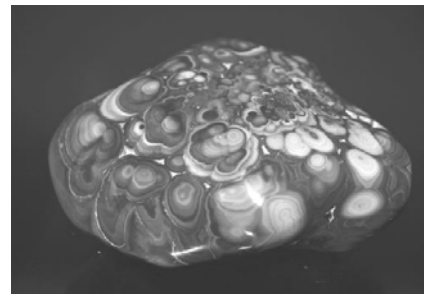
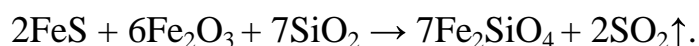
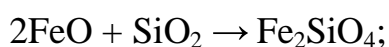


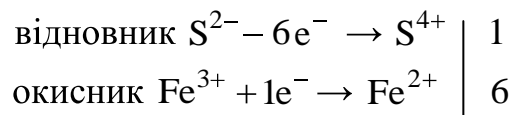
Рис. 8.3. Малахіт

Купрум входить до складу тканин живих організмів. До 0,001 % цього елемента виявлено в кістках і зубах тварин. Природний Купрум складається із двох стабільних ізотопів: $^{63}_{29}\text{Cu}$ (69,1%) та $^{65}_{29}\text{Cu}$ (30,9%). Штучні ізотопи $^{61}_{29}\text{Cu}$ ($T_{1/2} = 3,3$ год.) та $^{64}_{29}\text{Cu}$ ($T_{1/2} = 12,8$ год) використовують як радіоактивні індикатори або мічені атоми.

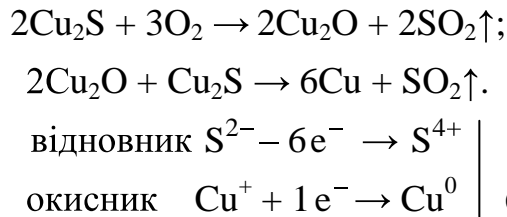
8.2. Одержання і властивості

Оскільки мідь використовують із давніх часів, багаті родовища цього металу на сьогодні день є вичерпаними, а добувати її доводиться із бідних руд. Придатними для переробки вважають такі руди, що містять не менше 0,5 % Купруму. Невеликий вміст цього елемента у вихідній сировині передбачає додаткову технологічну операцію – збагачення руди, наприклад шляхом її пінної флотації, яка базується на різній здатності до змочування водою окремих компонентів руди. Після збагачення концентрати сульфідних руд піддають випалюванню. У цій операції основна кількість сульфідів перетворюється на оксиди. До випаленої руди, що може містити Cu_2S , Cu_2O , FeO , Fe_2O_3 , FeS та інші сполуки, а також частково пусту породу, додають флюси (SiO_2 , CaCO_3) та переплавляють на шлак, який утворюється внаслідок таких реакцій:



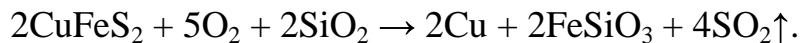


Після відокремлення шлаку руду переводять у спеціальні конвертори, де крізь неї продувають повітря і одержують у результаті металічну мідь:



Цю мідь називають чорною, оскільки вона містить значну кількість інших елементів (Fe, As, Zn, Co, Pb, Sb, Bi, Ag, Te, Au) із домішок вихідного колчедану. Щоб добути цінні супутники (Ag, Te, Au) і видалити шкідливі домішки, чорнову мідь піддають вогневому, а потім електролітичному рафінуванню. Під час вогневого рафінування рідка мідь насичується киснем. При цьому домішки Fe, Zn, Co окиснюються, переходять у шлак та підлягають видаленню. Мідь розливають у форми, а утворені зливки згодом слугують анодами під час електролітичного рафінування.

Пірометалургійним методом мідь одержують із сульфідних руд за високих температур



Гідрометалургійні методи одержання міді ґрунтуються на селективному розчиненні мінералів Купруму в розбавлених розчинах сульфатної кислоти або амоніаку. Із добутих розчинів металічну мідь витісняють залізом або виділяють електролітично.

Щорічне світове виробництво міді досягає кількох мільйонів тонн. Чиста мідь – м'який, блискучий метал червоно-рожевого кольору, вона належить до групи важких металів. Висока тепло- та електропровідність, стійкість до корозії та ковкість є цінними якостями, що обумовлюють широке застосування міді в техніці (рис. 8.4). Понад 50 % усієї міді використовують у електротехнічній промисловості, а від 30 до 40 % – у металургії для одержання багатьох сплавів, різних за складом і властивостями. Ось деякі з них: **бронза** (90 % Cu + 10 % Sn); **алюмінієва бронза** (89 % Cu + 11 % Al); **берилієва бронза** (95 % Cu + 5 % Be); **латунь** (90 % Cu + 10 % Zn) (рис. 8.4); **мельхіор** (68 % Cu + 30 % Ni + 1 % Mn + 1 % Fe); **нейзільбер** (65 % Cu + 20 % Zn + 15 % Ni); **монетний сплав** (75 % Cu +

25 % Ni); *твердий припій* з температурою плавлення 600–1000°C (Cu + 1–70 % Ag); *сплав Деварда* – відновник у хімічному синтезі та аналізі (50 % Cu + 45 % Al + 5 % Zn); сплави, електричний опір яких майже не залежить від температури – *манганін* (82–84 % Cu + 12–15 % Mn + 2–4 % Ni), *константан* (57 % Cu + 41 % Ni + 1 % Fe + 1% Mn). Завдяки високій тепло- та електропровідності, великому розривному опору, хімічній стійкості, ковкості та добрим ливарним якостям мідь широко використовують у промисловості (рис. 8.5).



Рис. 8.4. Чаші із латуні

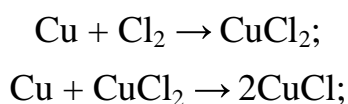


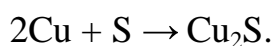
Рис. 8.5. Застосування міді у промисловості

На повітрі за наявності вологи та карбон(IV) оксиду мідь окиснюється з утворенням зеленого нальоту основного карбонату

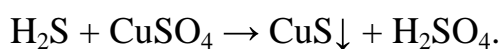


Хімічна активність міді є невисокою. За помірного нагрівання вона сполучається з галогенами та сіркою, утворюючи численні бінарні сполуки сольового типу, наприклад:



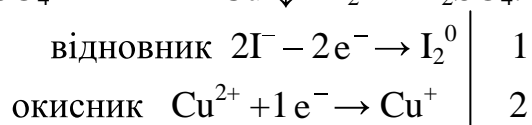


Під час пропускання гідроген сульфїду крізь водні розчини солей купруму(II) випадає осад купрум(II) сульфїду

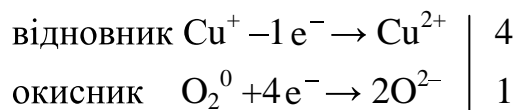
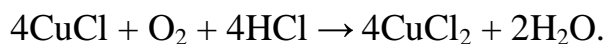


Контактуючи з воднем, мідь стає крихкою (так зване “водневе захворювання” міді) внаслідок розчинення газу у металі.

Галогенїди купруму(I) утворюються в процесі відновленні відповідних сполук купруму(II):



Більшість солей купруму(I), зокрема хлориди, бромїди, йодиди, сульфїди, ціанїди та тіоціанати, погано розчиняються у воді, проте легко окиснюються навіть молекулярним киснем повітря:



Для похідних купруму(I) характерними є реакції диспропорціонування, що у значній мірі прискорюються під дією світла або температури:

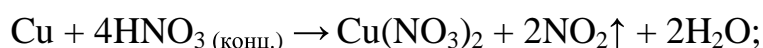
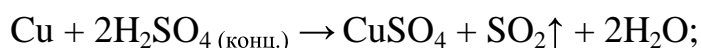


При цьому купрум(II) хлорид кристалізується із водяних розчинів у вигляді кристалогідрату $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зелено-блакитного кольору, а купрум(II) бромід – з утворенням $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що має блакитне забарвлення.

Купрум(II) йодид розкладається в момент утворення

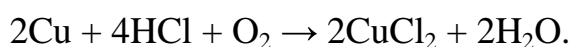


Із воднем, азотом та Карбоном мідь не взаємодіє навіть за високих температур. Оскільки Купрум у ряду активності металів знаходиться правіше від Гідрогену, у кислотах-неокисниках мідь не розчиняється. Вона активно взаємодіє лише з кислотами-окисниками. У концентрованій сульфатній кислоті мідь розчиняється лише за умов нагрівання, а в нітратній – і на холоді:

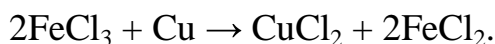




У присутності окисників, перш за все кисню, мідь може реагувати з хлоридною кислотою, однак водень при цьому не виділяється

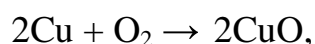


Практичне значення має здатність міді реагувати із розчинами солей феруму(III), причому купрум(II) переходить у розчин, а ферум(III) відновлюється до феруму(II)

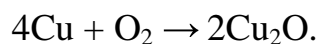


Цей процес, який ще називають травленням міді ферум(III) хлоридом, використовують, щоб видалити в певних місцях шар напиленого на пластмасу металу.

Мідь безпосередньо взаємодіє з киснем в умовах високих температур. Під час прожарювання міді до 400 °С на повітрі утворюється *купрум(II) оксид*, який являє собою тверду речовину чорного кольору



а за умов обмеженого доступу повітря та температури 800 °С – *купрум(I) оксид* червоно-коричневого кольору



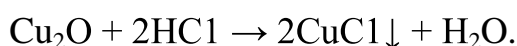
У лабораторних умовах купрум(I) оксид можна одержати також додаючи до лужного розчину купрум(II) сульфату відновники середньої сили, наприклад глюкозу. Під час нагрівання такої суміші спочатку випадає жовтий осад CuOH , який дуже швидко втрачає воду і перетворюється на червоний осад Cu_2O



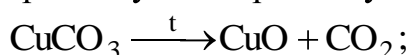
Під час розчинення купрум(I) оксиду в оксигеновмісних кислотах, наприклад сульфатній, утворюються солі купрум(II) та металічна мідь

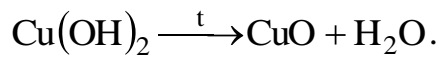


а в безоксигенових кислотах, наприклад, хлоридній – солі купрум(I):

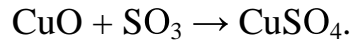
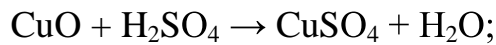


Купрум(I) оксид застосовують для забарвлення скла та емалей, разом із металічною міддю його використовують для виготовлення “купоросних” випрямлячів змінного струму. Купрум(II) оксид штучно одержують у процесі прожарювання купрум(II) карбонату чи гідроксиду:

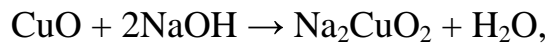




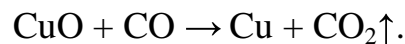
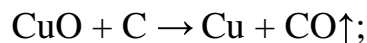
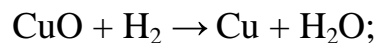
Купрум(II) оксид має основні властивості. Він може взаємодіяти із кислотами і кислотними оксидами:



У разі сплавлення з лугами цей оксид утворює купрати



А під час нагрівання з відновниками виявляє окисні властивості – легко відновлюється воднем, Карбоном, карбон(II) оксидом:

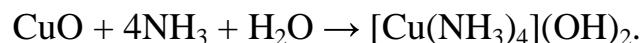
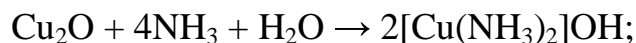


Цей оксид застосовують у силікатній промисловості для виробництва зелених і синіх емалей та рубінового скла.

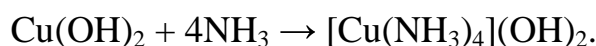
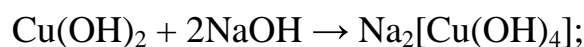
Купрум(I) оксид та купрум(II) оксид із водою не взаємодіють, а в кислотах розчиняються з утворенням відповідних солей.

Крім оксидів Cu_2O та CuO , отримано також темно-червоний *купрум(III) оксид* Cu_2O_3 , який має сильні окисні властивості.

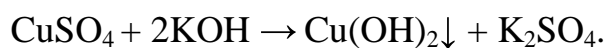
В процесі розчинення Cu_2O та CuO у водяному розчині амоніаку утворюються стійкі аміно комплекси:



Під час сплавлення CuO із лугами утворюються темно-сині купрати складу Me_2CuO_2 . Під дією лугів із водних розчинів солей купруму(II) осаджується синій купрум(II) гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Це слабка основа, що має амфотерні властивості, вона здатна до розчинення в концентрованих розчинах лугів із утворенням яскраво-синіх розчинів тетрагідроксокупратів $\text{Me}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ та амоніаку з утворенням сильної комплексної основи $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гідроксиду тетраамінокупруму(II):

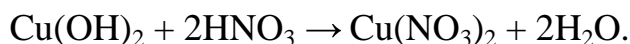


Від дії лугів на розчини солей купруму(II) утворюється осад купрум(II) гідроксиду блакитного кольору

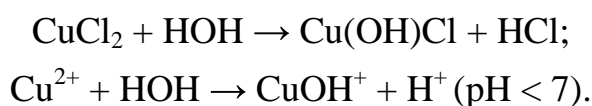


Цей гідроксид існує у двох формах – аморфній та кристалічній. Аморфний осад легко втрачає воду, та навіть при зберіганні у водних розчинах легко перетворюється на купрум(II) оксид. Кристалічна форма є більш стійкою і витримує дію температур до 100°C.

Купрум(II) гідроксид легко розчиняється в мінеральних кислотах з утворенням відповідних солей:



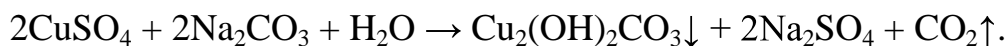
Усі солі Купруму підлягають гідролізу за катіоном або за катіоном та аніоном одночасно. Розчини таких солей здебільшого мають кислу реакцію середовища:



Гідроліз солей купруму(II) супроводжується утворенням малорозчинних у воді основних солей



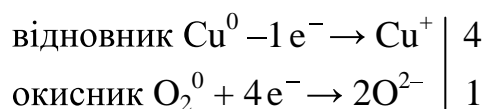
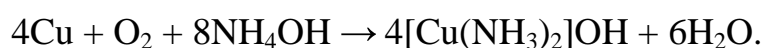
Під дією карбонатів лужних металів на розчини, які містять солі купруму(II), утворюється зеленувато-блакитний осад основного карбонату



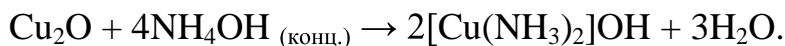
Купрум(II) гідроксид може відновлюватися до купрум(I) оксиду під час нагрівання зі слабкими відновниками, такими як альдегіди, моносахариди, гідразин та гідроксиламін



Наявність у складі купруму(I) та купруму(II) вільних *4s*- та *4p*-орбіталей надає цим іонам властивостей комплексоутворювачів. Зокрема, сполуки купруму(I) мають найбільш характерне координаційне число 2, а сполуки купруму(II) – 4, причому для обох ступенів окиснення характерні комплекси як катіонного, так і аніонного типу, що визначаються хімічною природою лігандів. Так, металічна мідь за наявності кисню повітря розчиняється у водяних розчинах амоніаку з утворенням комплексу катіонного типу:

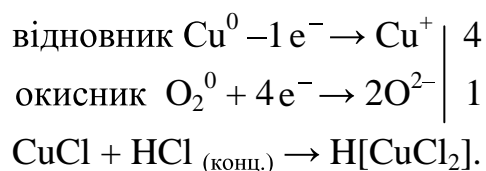
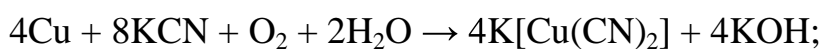


Аналогічно відбувається взаємодія купрум(I) оксиду з концентрованим розчином амоніаку



Комплексна сполука $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ є значно стійкішою за CuOH та за своєю силою наближається до лугів. Це пояснюється зменшенням поляризаційної дії Cu^+ на гідроксильну групу OH^- за рахунок екранування його молекулами амоніаку.

Під час пропускання газоподібного ацетилену крізь амоніачні розчини солей купруму випадає осад купрум карбїду (або ацетиленїду) – CuC_2 . Прикладами утворення комплексів купруму(I) аніонного типу є взаємодії:



При цьому роль лігандів можуть відігравати як нейтральні молекули, наприклад NH_3 , так й аніони CN^- чи Cl^- .

Для купруму(II) характерним є утворення значної кількості стійких комплексних сполук, перш за все із N- та O-донорними лігандами, у тому числі й із полікарбонowymi та амінокислотами.

Практично всі бінарні сполуки купруму(II) у взаємодії з амоніаком утворюють комплексні катіони $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, що надають розчинам інтенсивного синього забарвлення



цей ефект використовують в аналітичній хімії для якісного та кількісного визначення іонів Cu^{2+} у розчині



За аналогічним механізмом підлягають розчиненню в амоніаку й інші малорозчинні сполуки купруму(II), наприклад гідроксид:



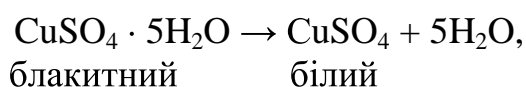
Цей розчин, який ще називають *реактивом Швейцера*, використовують для розчинення целюлози у виробництві штучного шовку.

Як комплексні сполуки, у яких лігандами є молекули води, можна розглядати солі Купруму(II), що кристалізуються із водних розчинів у вигляді кристалогідратів. Так, у кристалічних ґратках мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8.6) навколо іона Cu^{2+} скоординовано чотири молекули води, центри яких утворюють квадрат; одна молекула води зв'язана водневими зв'язками з іоном SO_4^{2-} та однією із молекул води, що входить до внутрішньої сфери комплексного катіона.

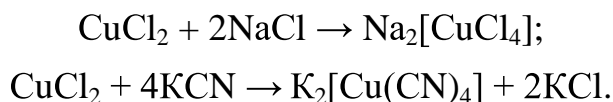


Рис. 8.6. Мідний купорос

Під час нагрівання мідний купорос втрачає воду, і блакитний колір кристалів змінюється на білий

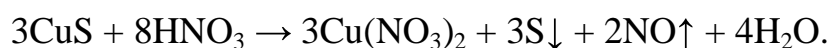


але якщо білу безводну сіль (CuSO_4) помістити у воду, розчин набуває блакитного забарвлення завдяки утворенню комплексного аквакатіона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Аніонні комплекси купруму(II) утворюються із лігандами Γ , CN^- , OH^- тощо:



Із водних розчинів галогеніди купруму(II) виділяються у вигляді кристалогідратів складу $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (де $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^-), які також треба розглядати як комплексні сполуки.

Купрум краще сполучається із сіркою, ніж із киснем. У парі сірки металічна мідь горить з утворенням чорного, не розчинного у воді купрум(I) сульфід (Cu_2S). Від дії гідроген сульфід на розчинні солі купруму(II) утворюється чорний осад купрум(II) сульфід (CuS), який не розчиняється у розбавлених розчинах хлоридної і сульфатної кислот, але розчиняється під час нагрівання в розчині нітратної кислоти



Бінарні сполуки купруму(II) можуть утворювати як катіонні, так і аніонні комплекси. Якщо на розчини галогенідів купруму(II) подіяти надлишком відповідних галогенід-іонів, то можна простежити за зміною забарвлення. Так, зелене забарвлення розчину купрум(II) хлориду зі збільшенням концентрації хло-

рид-іонів переходить у жовте внаслідок утворення нейтральних $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ та аніонних $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ комплексів. Із таких розчинів можна виділити комплексні сполуки типу $\text{Me}_2[\text{CuCl}_4]$.

Під дією надлишку амоніаку на розчини, що містять іони Cu^{2+} , утворюються комплексні частки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Кристали темно-синього кольору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осідають унаслідок додавання до сумішей розчинів CuSO_4 та NH_3 концентрованого етилового спирту, у якому комплексна сполука, що утворюється, є малорозчинною.

Із солей купрум(II) найбільше біологічне значення мають:

– **купрум(II) сульфат (мідний купорос, синій камінь)** $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – у промисловості використовується як вихідна речовина для одержання міді та її сполук; у медицині – як антисептичний та в'яжучий лікувальний засіб – у вигляді очних крапель (проти кон'юнктивітів, очних олівців для лікування трахоми) та розчинів купрум(II) сульфату – для обробки шкіри уразі опіків фосфором. Мідний купорос застосовують для профілактики інфекційних та інвазійних хвороб риб; у тваринництві – для боротьби з хворобою фасціольоз (яка має безліч народних назв, наприклад “печінкові клопи”), із захворюваннями овець, кіз, великої рогатої худоби, свиней, коней, лосів, зубрів, козуль та інших тварин. Для лікування застосовують 20%-вий розчин мідного купоросу в нашатирному спирті. Суміш розчинів мідного купоросу із вапняним молоком під назвою “**бордоська рідина**” використовують як інсектицид для захисту плодових та овочевих культур, для боротьби із філоксерою винограду та фітофторою томатів і картоплі. Купрум(II) сульфат застосовують також як фунгіцид;

– **купрум хлороксид** $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ використовують у сільському господарстві для запобігання хворобам картоплі (фітофтороз, альтернаріоз), томатів (фітофтороз, альтернаріоз, бура плямистість), буряку цукрового (церкоспороз); сливи, персику, абрикосу, вишні, черешні (моніліоз, кластероспоріоз, кокомікоз, куречявість); декоративних і квіткових культур (іржа, плямистість), яблуні (парша при початковій стадії) та ін.;

– **купрум(II) хлорид** $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – темно-зелені кристали, що легко розчиняються у воді. Цю сіль одержують розчиненням основного купрум(II) карбонату у хлоридній кислоті; використовують у піротехніці, оскільки іони Cu^{2+}

забарвлюють полум'я в зелений колір, а також для міднення металів та як ката- лізатор крекінгу;

– **купрум(II) нітрат** $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Його одержують розчиненням купрум(II) оксиду у 25%-вій нітратній кислоті; застосовують як фунгіцид;

– **купрум(II) ацетат** $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**мідянка**) та основний купрум(II) ацетат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (**яр-мідянка**). Солі використовують як фунгіциди або сировину для одержання пестицидів, наприклад **“паризької зелені”** $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

8.3. Біологічна роль Купруму

Купрум – необхідний для рослин і тварин мікроелемент. Основна біохі- мічна функція Купруму – участь у ферментативних реакціях як активатора або у складі купрумвмісних ферментів. Кількість Купруму в рослинах коливається від 0,0001 до 0,05 % (у перерахунку на суху речовину) і залежить від виду рос- лини і вмісту Купруму у ґрунті. У рослинах Купрум входить до складу фер- ментів – оксидаз і білка пластоціаніну. В оптимальних концентраціях Купрум підвищує холодостійкість рослин, сприяє їх росту і розвитку. Серед тварин найбільш багаті Купрумом деякі безхребетні (у молюсків і ракоподібних у ге- мо-ціаніні міститься 0,15–0,26 % Купруму). Поступаючи з їжею, Купрум всмо- ктується в кишківнику, зв'язується з білком сироватки крові – альбуміном, по- тім поглинається печінкою, звідки у складі білка церулоплазміну повертається у кров і доставляється до органів і тканин.

Від нестачі Купруму злакові рослини уражаються так званою “хворобою обробки”, плодові – екзантемою; у тварин зменшуються засвоєння Феруму, що призводить до анемії, яка супроводжується проносом і виснаженням. Переваж- ною рухомою формою Купруму у ґрунті є іони Cu^{2+} , але одночасно у ґрунтово- му розчині присутні й інші іонні форми Купруму (рис. 8.7).

Хоча Купрум – один із найменш рухливих важких металів у ґрунті, його вміст у ґрунтових розчинах достатньо високий і коливається від 3 до 135 мг/л. Найважливішою формою Купруму в ґрунтових розчинах є розчинні органічні хелати, частка яких досягає 80 % від розчинної міді.

У тканинах коренів рослин Купрум майже цілком присутній у формі ком- плексів, однак більш ймовірно, що до клітин кореневої системи він проникає у

дисоційованому вигляді. Концентрація Купруму в соках ксилеми і флоеми змінюється від слідів до 140 мкмоль/дм³ і, мабуть, корелює з концентрацією амінокислот.

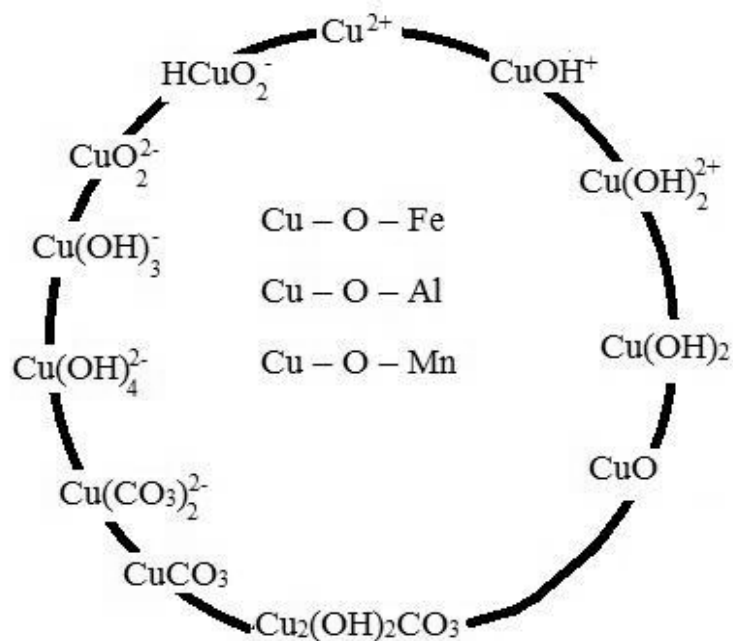


Рис. 8.7. Іонні форми, сполуки і хімічні зв'язки Купруму, що виявляються у ґрунтах

Вміст Купруму в рослинах із незабруднених регіонів коливається від 1 до 20 мг/кг сухої маси. Тому концентрація 20 мг/кг часто розглядається як межа, що відділяє область надлишкового вмісту міді в рослинній сировині.

Різні культури мають неоднакову чутливість до Купруму і можуть бути розміщені в такому порядку за спадною реакцією на мідь: пшениця, ячмінь, овес, кукурудза, морква, буряк, цибуля, капуста білокачанна. Середню чутливість мають: картопля, томати, конюшина червона, квасоля, соя.

У злакових симптоми нестачі Купруму виявляються у вигляді побіління та підсихання верхівок, рослина набуває світло-зеленого забарвлення, з'являється так звана "хвороба обробки" (рис. 8.8а). З іншого боку, надлишок Купруму, який є антагоністом Феруму, знижує його вміст у хлоропластах, що призводить до Cu-індукованого хлорозу.

В рослинах Купрум входить до складу комплексних сполук з низькомолекулярними органічними речовинами і протеїнами та до складу ензимів і деяких речовин з невідомими функціями.

Купрум відіграє життєво важливу роль у метаболізмі рослин:

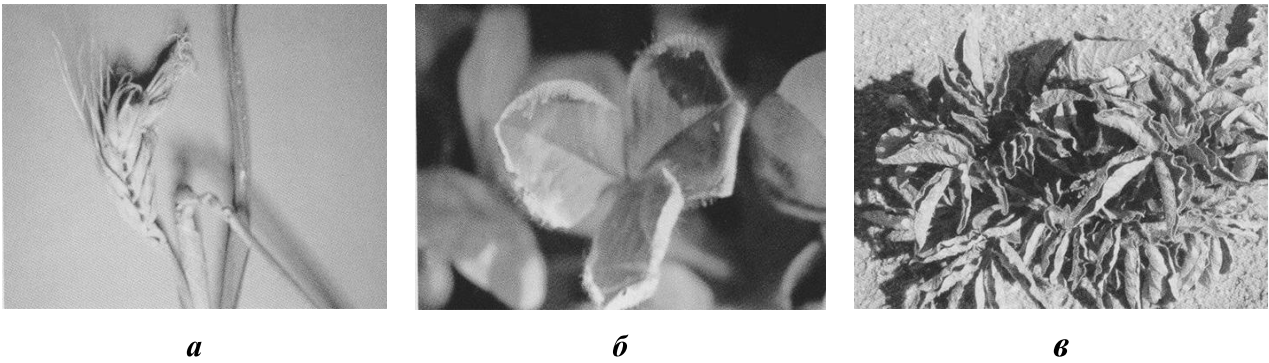


Рис. 8.8. Ознаки нестачі Купруму в рослинах: пшениці (а), конюшині (б), картоплі (в)

- бере участь у деяких фізіолого-біохімічних процесах – фотосинтезі, диханні, перерозподілі вуглеводів, відновленні та фіксації азоту, обміні протеїнів, побудові стінок клітин;

- впливає на проникність судин ксилеми для води і таким чином контролює баланс вологи;

- контролює утворення ДНК і РНК; його дефіцит помітно гальмує репродукування рослин (зменшує утворення зерна, призводить до стерильності спор);

- впливає на механізми, що визначають стійкість рослин до захворювань, зокрема до грибкових.

Роль Купруму в обмінних процесах рослин виявляється в підвищенні інтенсивності синтезу білків, вуглеводів та жирів. Нестача Купруму викликає в рослин зниження активності синтетичних процесів і призводить до накопичення розчинних вуглеводів, амінокислот та інших продуктів розпаду складних органічних речовин.

Іони Купруму стимулюють початкові стадії засвоєння амоніачного Нітрогену рослинами, відіграють важливу роль в азотному обміні. Але як антагоніст Молібдену Купрум може заважати йому в процесі ензиматичного відновлення.

Купрум відіграє важливу роль у процесах фотосинтезу і дихання рослин. Підвищення інтенсивності дихання і посилення синтезу білка під впливом Купруму збільшує в рослин сухостійкість, морозостійкість, а також стійкість до хвороб.

Наявність Купруму має особливе значення для окисно-відновних процесів. У клітинах рослин ці процеси відбуваються за участю ферментів, до складу білкової частини яких входить Купрум – поліфенолоксидази, аскорбатоксидази ($\approx 0,24\%$ Cu), цитохромоксидази, тирозинази. Окисна активність таких ферментів базується на здатності Купруму змінювати ступінь окиснення: $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$. Це дає можливість іонам Купруму не лише регулювати окисно-відновні процеси, що відбуваються в рослинах, а й каталізувати їх, значно прискорюючи реакції.

Однак залежно від концентрації, Купрум може виявляти до деяких ферментів і інгібіторну дію. Наприклад, невелика концентрація Купруму підвищує активність каталази, а велика – повністю її інактивує. Встановлено, що Купрум сприяє синтезу вітамінів B₁, C, P, PP, E в рослинах.

Вміст Купруму в організмі людини коливається (на 100 г сухої маси) від 5 мг у печінці до 0,7 мг у кістках, у рідинах тіла – від 100 мкг (на 100 мл) у крові до 10 мкг – у спинномозковій рідині; всього Купруму в організмі дорослої людини близько 100 мг. Купрум входить до складу ряду ферментів (наприклад, тирозинази, цитохромоксидази), стимулює кровотворну функцію кісткового мозку. Малі дози Купруму впливають на обмін вуглеводів (зниження вмісту цукру у крові), мінеральних речовин (зменшення у крові кількості Фосфору). Збільшення вмісту Купруму у крові призводить до перетворення мінеральних сполук Феруму в органічні, стимулює використання накопиченого в печінці Феруму в процесі синтезу гемоглобіну.

В організмах тварин і людини, Купрум пов'язаний з ферментами, вітамінами, гормонами та іншими біологічно активними речовинами. Він специфічно впливає на синтез гемоглобіну та утворення еритроцитів. Від нестачі Купруму в організмі тварини виникає “лизуха” – хвороба, що супроводжується анемією внаслідок різкого зменшення у крові кількості гемоглобіну. У людини від нестачі Купруму також порушується кровотвірна функція організму.

Купрум підсилює дію інсуліну і гормонів гіпофізу, які стимулюють розвиток і функцію статевих залоз. Іони Купруму сприяють виведенню води з органі-

зму і, не впливаючи на виведення хлоридів, затримують у організмі Кальцій та Фосфор, тобто Купрум впливає на водний і мінеральний обміни.

Купрум входить до складу деяких білків, наприклад гемоціаніну, характерного для багатьох нижчих організмів (краби, слимаки) і здатного переносити кисень подібно гемоглобіну. Гемоціанін не містить гемогрупи і має велику молекулярну масу.

Іони Купруму підвищують ефективність деяких ліків. Вони зв'язують токсини мікроорганізмів і підсилюють дію антибіотиків. Відомо, що робітники підприємств з переробки Купруму мають стійкий імунітет до деяких інфекційних хвороб.

Протк надлишок Купруму шкідливий для організмів тварин і людини. У тварин мідний токсикоз виявляється у переродженні печінки, розвивається жовтуха. Підвищений вміст Купруму у крові людей спостерігається під час захворювання гострим панкреатитом, у разі тиреотоксикозу, бронхіальної астми тощо. Отруєння Купрумом призводить до анемії, захворювання печінки, хвороби Вільсона. У людини воно виникає рідко завдяки тонким механізмам всмоктування і виведення Купруму, однак у великих дозах Купрум викликає блювоту; може наступити загальне отруєння (пронос, ослаблення дихання та серцевої діяльності, задуха, коматозний стан).

Нормальний вміст Купруму у плазмі крові підтримується в досить вузьких межах. Тому, використовуючи препарати Купруму в годівлі тварин, треба враховувати антагонізм, що існує між Купрумом і деякими іншими хімічними елементами, такими як Цинк, Ферум, Молібден, а також – синергізм між Купрумом та Манганом, Нікелем, Селеном.

Людина отримує Купрум із продуктів харчування, причому вміст Купруму в них залежить від його кількості у ґрунті і може значно збільшитися, якщо ґрунт будуть підживлювати купрум сульфатом.

Добова потреба дорослої людини в Купрумі коливається від 1 до 3 мг. Занадто мало – погано, дуже багато – теж недобре. У дієті Купрум “воліє бути в парі” з Молібденом, оскільки ці елементи складають комплекс, до якого приєднуються Сульфур і білок. Необхідно зазначити, що варення, зварене в мідному

посуді, повністю втрачає вітамін С і може містити шкідливі для організму сполуки Купруму. Треба також знати, що під час виробництва швейцарського сиру його вкладають у діжку, яка містить Купрум, для того щоб у процесі окиснення з'явилися характерні для швейцарського сиру “дірки”.

Продукти, що містять Купрум – печінка і нирки, краби, креветки, омари, лангусти, молочні продукти, горіхи, листові овочі, горох, квасоля, борошно грубого помелу і хліб з нього (рис. 8.9), містять Купрум і Молибден в необхідній для організму кількості.



Рис. 8.9. Купрум у продуктах харчування

Запитання для самоконтролю

1. Як з точки зору сучасних уявлень про будову атома Купруму можна пояснити його типові ступені окиснення? Які з них є найбільш стійкими?
2. Наведіть приклади найважливіших мінералів Купруму, що мають промислове значення, та відобразіть їх хімічний склад.
3. Які фізичні властивості міді мають найбільш визначальний характер у виборі основних галузей застосування цього металу?
4. Охарактеризуйте хімічну активність міді по відношенню до типових окисників. Наведіть приклади рівнянь реакцій.
5. На чому базуються якісні та кількісні аналітичні визначення іонів Cu^{2+} у розчині? Складіть рівняння відповідних реакцій.

6. Якими є типові координаційні числа іонів Cu^+ та Cu^{2+} у більшості комплексних сполук? Відповідь поясніть.

7. Які солі Купруму мають найбільше практичне значення для застосування в агровиробництві?

8. Охарактеризуйте біологічну роль Купруму у рослинних та тваринних організмах. Яким є загальний вміст цього елемента в організмі дорослої людини?

9. Наведіть найбільш розповсюджені форми існування Купруму у ґрунтах. Які з них є найбільш рухливими? Відповідь поясніть.

10. Чому біологічна активність Купруму у хелатній формі є більш високою, ніж у вільному стані? Наведіть приклади хелатних агентів, що сприяють зв'язуванню іона Cu^{2+} у живих організмах.

Тестові завдання

1. Серед наведених нижче тверджень про просту речовину мідь єдиним правильним є таке:

- (A) дріт зроблено із металічної міді; (C) мідь входить до складу малахіту;
(B) мідь входить до складу оксидів; (D) мідь міститься в сульфідних та оксидних рудах.

2. До складу якого із природних мінералів входить Купрум?

- (A) галіт; (C) доломіт;
(B) пірит; (D) малахіт.

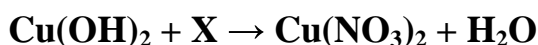
3. У процесі взаємодії з неметалами мідь проявляє властивості:

- (A) окисників; (C) кислот;
(B) відновників; (D) основ.

4. Під час пропускання газоподібного водню над купрум(II) оксидом із прожарюванням водень відіграє роль:

- (A) відновника; (C) кислоти;
(B) окисника; (D) основи.

5. Формула речовини "X" та коефіцієнт перед нею в рівнянні реакції, схема якої відповідає:



- (A) HNO_3 ; (C) NO ;
(B) NaNO_3 ; (D) 2HNO_3 .

6. У схемах перетворень $\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X}$; $\text{X} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ позначенню “X” відповідає формула:

- (A) CuO ; (C) CuOH ;
(B) Cu_2O ; (D) $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

7. Скорочене іонне рівняння $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ відповідає взаємодії таких речовин:

- (A) розчинної солі купрум(II) та розчину лугу; (C) купрум(II) гідроксиду та розчину кислоти;
(B) купрум(II) оксиду та кислоти; (D) купрум(II) оксиду та води.

8. Від утворенням солі, води та сульфур(IV) оксиду взаємодіють між собою такі речовини:

- (A) Zn та H_2SO_4 (розб.); (C) Cu та H_2SO_4 (конц.);
(B) Cu та H_2SO_4 (розб.); (D) Zn та H_2SO_4 (конц.).

9. При взаємодії розбавленої нітратної кислоти з металічною міддю утворюється:

- (A) NO_2 ; (C) NO ;
(B) N_2O ; (D) NH_4NO_3 .

10. Серед наведених нижче сполук купрум(I) та (II) комплексною сіллю є:

- (A) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; (C) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;
(B) CuFeS_2 ; (D) Cu_2O .

РОЗДІЛ 9. ЦИНК

9.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Цинк є d -елементом 4-го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Електронна конфігурація його валентних електронів $ns^2(n-1)d^{10}$ (рис. 9.1). Така електронна конфігурація свідчить про те, що на зовнішньому енергетичному рівні Цинк має 2 s -електрони, як і елементи ІА-підгрупи.

Однак Цинк мало схожий на лужноземельні метали. Це зумовлено наявністю

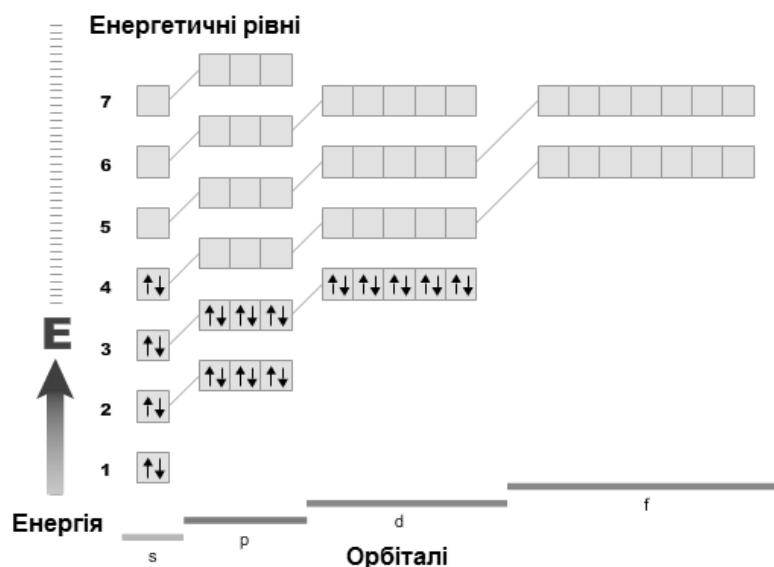
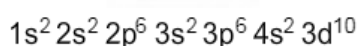
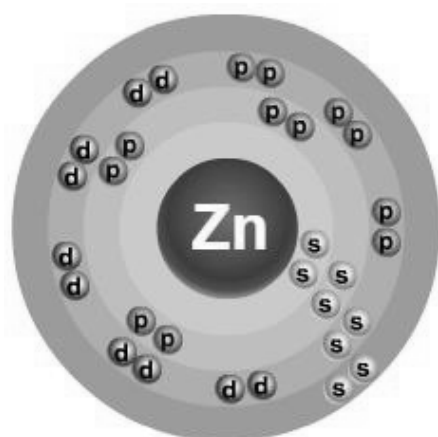


Рис. 9.1. Електронна конфігурація атома Цинку

на передостанньому рівні десяти d -електронів, які відсутні в елементів ІА-підгрупи. Наприклад, у лужноземельного металу Кальцію передостанній рівень складається з 8-ми електронів $3s^2 3p^6$, а у Цинку з 18-ти – $3s^2 3p^6 3d^{10}$. Зростання заряду ядра від +20 (у Кальцію) до +30 (у Цинку) викликає значне стиснення електронної оболонки атома Цинку. Унаслідок цього обидва зовнішні s -електрони в нього розташовані ближче до ядра, ніж у Кальцію, і зв'язані з ядром сильніше. Цим пояснюється те, що Цинк є менш електропозитивним порівняно із Кальцієм. Деякі найважливіші властивості Цинку наведені у табл. 9.1.

Таблиця 9.1. Властивості Цинку

Вміст у земній корі, мас. %	0,08
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
Радіус атома, нм	0,139
Енергія іонізації, еВ	9,39
Густина, г/см ³	7,133
Температура плавлення, °С	419,5
Температура кипіння, °С	906,2
Стандартний електродний потенціал Zn/Zn ²⁺ , В	-0,763
Ступені окиснення	0, +2

Цинк у чистому вигляді вперше виділив В.Чемпіон у 1738 році, хоча латунь (сплав міді з цинком) використовували ще в Давньому Єгипті та Стародавній Греції. Першовідкривачем Цинку також називають німецького хіміка А.С. Маргграфа, який у 1746 році розробив аналогічний спосіб вироблення цинку й описав його більш детально, ніж В.Чемпіон. Своєю назвою Цинк зобов'язаний Парацельсу, у чийх працях уперше зустрічаються слова “*zincum*” та “*zinken*”, якими названо метал, мабуть, через схожість його кристалітів із голками (“*zinke*” – зубець).

Цинк широко розповсюджений у природі та зустрічається в невеликих кількостях у складі мінералів. Головний мінерал Цинку – *сфалерит* ZnS, або *цинкова обманка*, входить до складу багатьох сульфідних комплексних руд (рис. 9.2). Майже всі інші цинкові мінерали можна вважати продуктами поступового окиснення сульфїду: *цинкіт* ZnO, *госларит* ZnSO₄·H₂O, *смїтсонїт* ZnCO₃ (*цинковий шпат*), *гемїморфїт* Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O (*галмей звичайний*), *каломїн* H₂Zn₂SiO₅, *вілемїт* Zn₂SiO₄, *гентгельвін* 3ZnBeSiO₄·ZnS тощо.

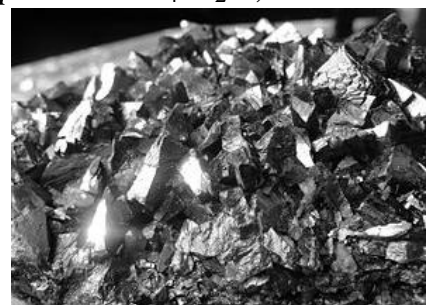


Рис. 9.2. Сфалерит

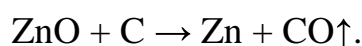
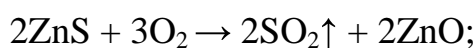
У живій природі Цинк є досить розповсюдженим мікробіоелементом. Він входить до складу панцирів (мушель) деяких тварин, а також міститься в рослинах. Наприклад, у подорожнику його вміст становить близько 0,02 %, а у фіалці – до 0,05 %. В

організмі людини Цинк міститься в кількості близько 0,001 % та накопичується переважно в кістковій тканині зубів (до 0,02 %).

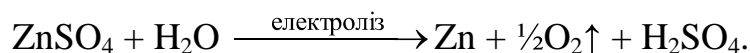
Природний Цинк являє собою суміш п'яти стабільних ізотопів: ${}^{64}_{30}\text{Zn}$ (48,89%), ${}^{66}_{30}\text{Zn}$ (27,81%), ${}^{67}_{30}\text{Zn}$ (4,11%), ${}^{68}_{30}\text{Zn}$ (18,57%), ${}^{70}_{30}\text{Zn}$ (4,11%). Із дев'яти радіоактивних ізотопів Цинку найбільше науково-технічне значення має саме ізотоп ${}^{65}_{30}\text{Zn}$ із періодом напіврозпаду $T_{1/2} = 245$ діб.

9.2. Одержання і властивості

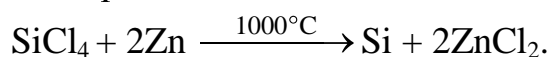
На металургійну переробку надходить цинковий концентрат, який одержують шляхом збагачення комплексних руд із вмістом Цинку 40–60 %. Цинковий концентрат підлягає випалюванню для переведення цинк сульфід у оксид. Металічний цинк із нього одержують шляхом відновлення Карбоном:



На теперішній час близько половини світового виробництва цинку припадає на гідрометалургійний спосіб його видобутку, коли цинкову руду після випалювання обробляють сульфатною кислотою із подальшим виділенням металічного цинку за допомогою електролізу



Найважливішим напрямком промислового використання цинку є покриття ним залізних виробів з метою запобігання корозії. Інший напрям – це виготовлення сплавів, наприклад, *білої латуні* (85 % Zn + 5 % Al + 10 % Cu), *люмен-бронзи* (88 % Zn + 6 % Al + 6 % Cu або 83 % Zn + 15 % Al + 2 % Cu) тощо, які використовують для лиття під тиском. Цинк застосовують також як відновник у процесі одержання чистого кремнію



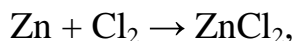
Цинк – це сріблясто-білий із ледь помітним блакитним відтінком метал середньої твердості (рис. 9.3). Під час зберігання на повітрі темнішає внаслідок утворення тонкого шару оксиду, який захищає метал від подальшого окиснення.

За кімнатної температури він крихкий,

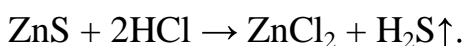
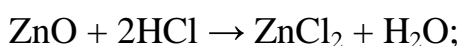
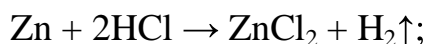


Рис. 9.3. Цинк

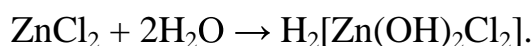
але за температури 100–150 °С стає тягучим і легко прокатується в тонкі листи – цинкову фольгу. Цинк є достатньо активним металом, що утворює сполуки майже з усіма неметалами. Зокрема, галогеніди цинку одержують шляхом прямої взаємодії простих речовин у присутності водяної пари як каталізатора:



або шляхом розчинення металічного цинку, його оксиду чи сульфїду, наприклад у хлоридній кислоті:

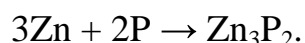
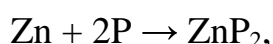


Галогеніди цинку – це безбарвні кристалічні речовини, добре розчинні у воді, надзвичайно гігроскопічні, на повітрі швидко розпливаються. Наприклад, цинк хлорид, приєднуючи дві молекули води, набуває властивостей типової кислоти, а тому його концентрований розчин (так звана “травлена” хлоридна кислота) використовують для очистки поверхні металу під час паяння:

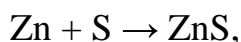


Утворена кислота $\text{H}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ здатна до розчинення навіть клітковини, завдяки цьому концентровані розчини цинк хлориду використовують у виробництві рослинного пергаменту. Цинк хлорид застосовують також як антисептик деревини, в гальванічних процесах, для травлення металів та у хімічному синтезі як зневоднюючий агент.

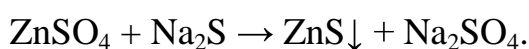
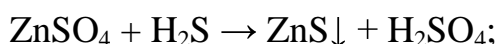
Від дії на цинк парів фосфору утворюються різноманітні фосфіди:



Із сіркою цинк утворює нерозчинний у воді цинк сульфід



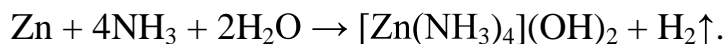
його можна також одержати із розчинів солей цинку під дією гідроген сульфїду або розчинних солей сульфїдної кислоти:



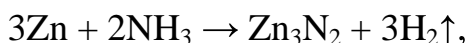
Цинк сульфід кристалізується у двох модифікаціях – гексагональній (*вюртцит*) та кубічній (*сфалерит*). Цинк сульфід у суміші із барій сульфатом застосовують у виробництві білої фарби – літопону. Легований міддю та сріб-

лом сульфід має люмінесцентні властивості, у суміші з кадмій сульфідом раніше широко застосовувався у виготовленні телевізійних екранів.

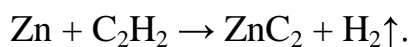
Із воднем, азотом, бором, кремнієм та вуглецем Цинк не взаємодіє. Металічний цинк розчиняється у водному розчині амоніаку, утворюючи комплексну сполуку – тетраамінцинк гідроксид:



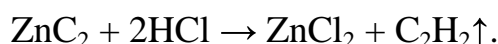
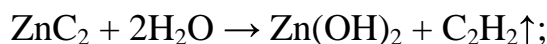
Під час нагрівання цинкового пилу до 600 °С в атмосфері амоніаку утворюється цинк нітрид



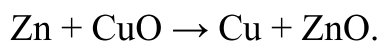
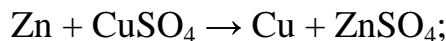
а із ацетиленом – цинк карбід:



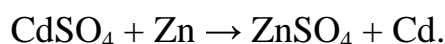
Останній розкладається водою та кислотами так само, як і звичайний кальцій карбід:



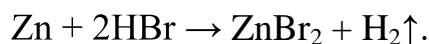
Цинк витісняє метали, що розташовані в електрохімічному ряду напруг правіше від нього, із розчинів їх солей, а також оксидів:



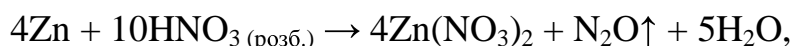
Виділення кадмію із розчинів за допомогою цинкового пилу (цементация) є одним із основних методів його одержання у промисловості



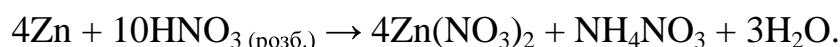
Цинк легко витісняє водень із розбавлених водних розчинів кислот-неокисників:



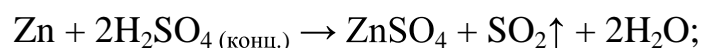
Розбавлену нітратну кислоту гранульований цинк відновлює до нітроген(I) оксиду:

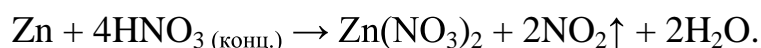


а цинковий пил – до амоній нітрату:

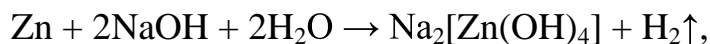


Цинк реагує з концентрованими сульфатною та нітратною кислотами з утворенням солей цинку та відповідних продуктів відновлення:

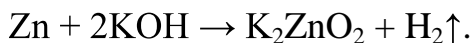




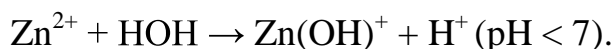
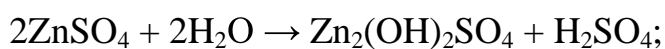
Цинк реагує з водними розчинами лугів з утворенням гідроксокомплексів



а в процесі сплавлення утворює цинкати



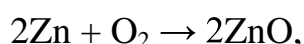
Солі цинку із оксигеновмісними кислотними залишками – нітрати, сульфати, хлорати – розчинні у воді, але із часом підлягають гідролізу з утворенням малорозчинних основних солей:



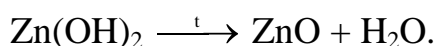
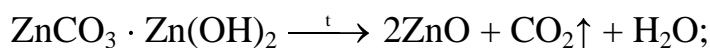
Карбонати, фосфати та силікати цинку є нерозчинними у воді.

Із солей цинку найбільше практичне значення має **цинк сульфат (цинковий купорос)** – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Його використовують як мікродобриво або мікроелементну добавку до макро добрив. Цинк сульфат є добре відомим в'язучим та дезінфікуючим препаратом. Найбільш важливими галузями його використання є одержання віскози та білого пігменту в суміші солей ZnS та BaSO_4 , що випадає в осад в умовах зливання водних розчинів ZnSO_4 та BaS .

Цинк оксид ZnO – це гексагональні кристали білого кольору, які під час нагрівання набувають жовтого відтінку (рис. 9.4). Його одержують спалюванням металічного цинку в атмосфері кисню чи на повітрі



а також – шляхом прожарювання основного карбонату чи цинк гідроксиду:



За температури вище 1000°C цинк оксид підлягає відновленню до металічного цинку Карбоном, карбон(II) оксидом чи воднем:

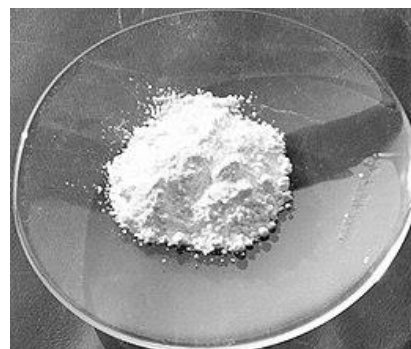
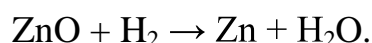
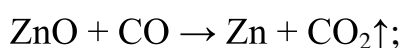
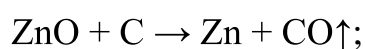
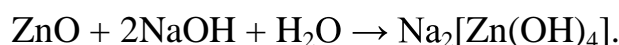
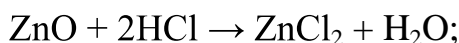
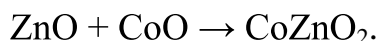


Рис. 9.4. Цинк оксид

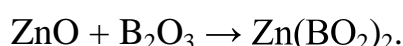
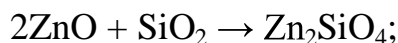
Цей оксид не взаємодіє з водою, але виявляє амфотерні властивості, реагуючи як з розчинами кислот, так і з розчинами лугів:



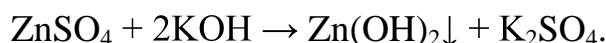
У разі сплавлення з оксидами металів утворює цинкати



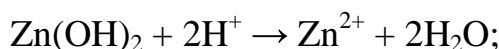
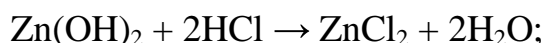
Під час взаємодії з оксидами неметалів утворює солі:



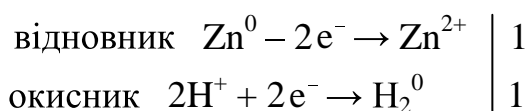
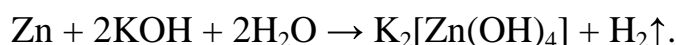
Цинк оксид використовують також як важливу складову деяких косметичних засобів та медичних препаратів (мазі, пасти, присипки тощо). Йому відповідає нерозчинний у воді **цинк гідроксид** $\text{Zn}(\text{OH})_2$, який одержують дією лугів на розчини солей цинку в еквівалентних (стехіометричних) співвідношеннях



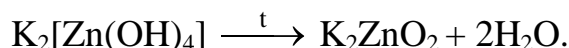
Цинк гідроксид також є амфотерною сполукою і може виявляти як властивості як основ, так і кислот:



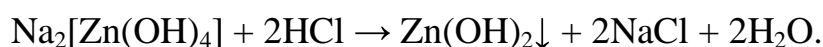
Солі, що одержують при взаємодії цинк гідроксиду із лугами, мають назву **гідроксоцинкати**. Останні утворюються також при розчиненні цинку у дуже концентрованих розчинах лугів:



У процесі нагрівання гідроксоцинкати втрачають воду

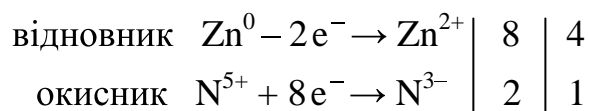


Із підкисленням лужного розчину гідроксоцинкату знову випадає осад цинк гідроксиду



Атомарний водень, що виділяється від взаємодії цинку з лугом, має дуже сильні відновні властивості та може відновлювати нітрати до амоніаку





Для Цинку характерні координаційні числа 4 та 6, що відповідають sp^3 - та sp^3d^2 -гібридації атомних орбіталей. При цьому цілковите заповнення $3d$ -підрівня означає, що комплексоутворення в катіона Zn^{2+} не супроводжується ефектом стабілізації полем лігандів.

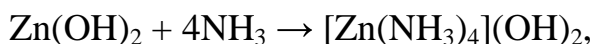
Комплексні сполуки Цинку з N- та O-донорними лігандами є менш стійкими у водяних розчинах, ніж комплекси інших d -металів, наприклад Fe, Co чи Cu. Тому катіон Zn^{2+} утворює стійкі комплекси лише із полідентатними N- та O-донорними лігандами, такими як етилендіамін, етилендіамінтетраацетат тощо, де відчувається помітний вплив явища хелатування. Останнє має місце за умов комплексоутворення із аніонами карбонових та амінокислот.

Для комплексних сполук Цинку із координаційним числом 4 характерним є тетраедричне розташування лігандів навколо центрального атома, а для комплексів із координаційним числом 6 – октаедричне.

Під час розчинення солей цинку у воді, а також від взаємодії ZnO та $Zn(OH)_2$ із кислотами утворюються численні аквакомплекси типу $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ та $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$. Прикладами таких сполук можуть слугувати різноманітні кристалогідрати – $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ або $[Zn(H_2O)_6](NO_3)_2$, а також $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ або $[Zn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ тощо.

Серед інших комплексних сполук катіонного типу найбільш стійкими є амінокомплекси, зокрема $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ та $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$.

Треба зазначити, що цинк гідроксид розчиняється у водному амоніаку із утворенням гідроксиду тетраамінцинку:



який за ступенем дисоціації може бути прирівняний до гідроксидів лужноземельних металів.

Відомо також і про утворення комплексів Цинком аніонного типу. У більшості випадків вони мають тетраедричні координаційні сфери, наприклад $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ та $[ZnCl_4]^{2-}$, які є менш стійкими, ніж катіонні комплекси.

9.3. Біологічна роль Цинку

Цинк як один із типових біогенних елементів постійно присутній у тканинах рослин і тварин. Середній вміст Цинку в більшості наземних і морських організмів становить тисячні частки відсотка. Багатими на цей елемент є деякі гриби, особливо отруйні, лишайники, хвойні рослини та деякі безхребетні морські тварини, наприклад, устриці (до 0,4 % сухої маси).

Багатосторонній вплив Цинку на життєдіяльність рослин, тварин і людини вивчався багатьма дослідниками. Як відомо, основним джерелом Цинку для рослин є ґрунт. Прийнято вважати, що Цинк є більш розчинним елементом ґрунтів, ніж інші важкі метали. Концентрація його у ґрунтових розчинах коливається від 4 до 270 мкг/л залежно від типу ґрунту та методу виділення розчину. Розчинність та доступність Цинку у ґрунтах має негативну кореляцію зі ступенем насичення їх Кальцієм та із вмістом сполук Фосфору. Крім того, Цинк може мобілізуватися із нерозчинних сполук та із адсорбованого стану у вигляді Zn-органічних комплексів та комплексних аніонних форм (рис. 9.5).

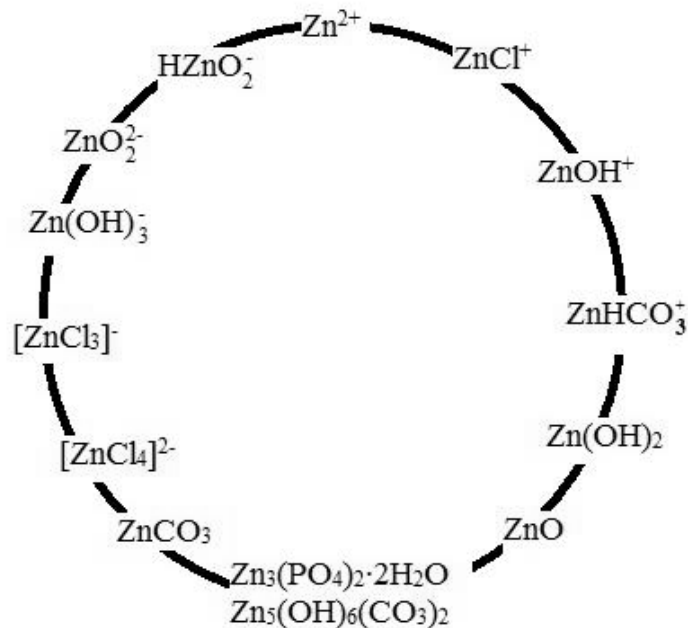
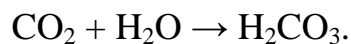
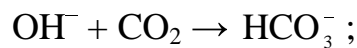


Рис. 9.5. Іонні форми та сполуки Цинку, що присутні у ґрунтах

Вважають, що основними формами надходження Цинку в корені рослин є саме іони Zn^{2+} , гідратовані молекулами води або зв'язані у стійкі комплекси, у тому числі й Zn-органічні хелати. Вміст Цинку у харчових рослинах коливається від 1,2 (у яблуках) до 73 мг/кг сухої маси (у листках салату); середній вміст Цинку в зернах пшениці коливається в межах від 22 до 33 мг/кг, фоновий вміст у травах складає 12–47 мг/кг сухої маси. Межею дефіциту Цинку для рос-

лин вважають інтервал у 10–20 мг/кг сухої маси, а фітотоксичними концентраціями його вміст у 300–400 мг/кг. Цинк у значній мірі сприяє біосинтезу етерів фосфатної кислоти, АТФ та інших біологічно активних речовин, а також синтезу ауксинів, ДНК і рибосом.

Першим ферментом, у складі якого було знайдено Цинк, є карбоангідраза із молекулярною масою 30 000, що містить один атом Zn на молекулу, та здатна каталізувати дегідратацію бікарбонат-іона та гідратацію CO₂:



За некаталітичних умов ця реакція перебігає надто повільно, що є несумісним із головними фізіологічними вимогами живих організмів. Карбоангідраза міститься в листі багатьох вищих рослин, у організмах хребетних та безхребетних тварин, що свідчить про універсальність дії цього ферменту.

Дія Цинку в рослинних організмах пов'язана із перетвореннями сульфгідрильних груп, які відіграють важливу роль у регулюванні окисно-відновних процесів. Від нестачі Цинку в рослин спостерігається накопичення гідроген пероксиду, порушується окисне фосфорилування й у клітинах накопичуються неорганічні фосфати. Зміни в окисно-відновних процесах у свою чергу призводять до порушення біосинтезу білка. Участь Цинку в окисно-відновних реакціях та регулюванні активності синтезу білка визначає його вплив на фотосинтез, утворення хлорофілу та ріст рослин.

Входячи до складу ферментів вуглеводного обміну, зокрема дегідрогеназ, Цинк сприяє їх активації та підвищенню інтенсивності процесів фотосинтезу. Недостатність кількості Цинку призводить до розладу вуглеводного обміну.

Значною також є роль Цинку в підвищенні стійкості рослин до несприятливих погодних умов (сухих та спекотних), оскільки він сприяє збереженню максимальної кількості нуклеїнових кислот за мінімальних умов їх синтезу. Саме тому Цинк значно впливає на біосинтез ДНК та бере активну участь у зберіганні та передаванні спадкової інформації.

Дефіцит Цинку в рослинах проявляється найчастіше на кислих ґрунтах, що піддаються сильному вивітрюванню, та на карбонатних і вапняних ґрунтах. На карбонатних ґрунтах недоступність цього елемента для рослин обумовлена адсорбцією його глинистими мінералами і кальцій карбонатом. Для деяких культур негативні наслідки від нестачі Цинку може посилити внесення фосфорних добрив у ґрунт, аже рослини, наприклад, горох і томати збільшують поглинання

ни Цинк є незамінним металокомпонентом ферментних систем, входить до складу гормону підшлункової залози – інсуліну, який регулює рівень цукру у крові, а також посилює дію гормонів внутрішньої секреції, зокрема гіпофізу. Справжньою бідою для людства став діабет, що виникає при нестачі в організмі інсуліну. У цьому випадку різко порушується обмін речовин, у крові та сечі підвищується рівень простих цукрів, зокрема глюкози. Як тільки інсулін було отримано у вільному стані, його почали успішно застосовувати для лікування ознак діабету.

Біологічна роль Цинку пов'язана з діяльністю залоз внутрішньої секреції, де відбувається його активне накопичення. На сьогодні участь Цинку в активній роботі ендокринних залоз та механізмі реалізації клітинного ділення вважають цілком доведеною. Порушення обміну цього елемента в організмі людини пов'язане також із проявами лейкемії, атеросклерозу, ендемічного зобу тощо. Значна кількість даних свідчить про те, що підвищений вміст цього металу в організмі спричиняє активну канцерогенну дію. Цинк є необхідним для метаболізму токоферолів та ретинолу, а з аскорбіновою кислотою він утворює дієвий засіб проти катарів та інших вірусних захворювань.

Здатність Цинку підвищувати загальний рівень енергетичних процесів та активізувати захисні реакції організму розкриває перспективи використання біотичних кількостей цього елемента як стимулятора фізіологічних процесів у сільськогосподарських тварин. У медицині та сільському господарстві широко застосовують сполуки Цинку – **цинк оксид** та **цинк сульфат**.

Цинк оксид використовують:

- у косметології і фармації як наповнювач кремів, мазей, пудр і присипок, інгредієнт кремів для засмаги, зубних паст;
- у тваринництві як мінеральну добавку для тваринних кормів;
- у медицині як антисептик та речовину, що підсушує, в'яже та сорбує, його додають у зовнішні дерматологічні засоби для лікування екземи, пролежнів, дитячої пітниці, простого герпесу, ран, порізів, опіків та виразок;
- у стоматології як абразивний матеріал, а також як важливий компонент стоматологічного цементу;
- для потреб хірургії на основі цинк оксиду виготовляють гумові вироби.

Цинк сульфат сприяє зміцненню імунітету, бере активну участь у процесах синтезу і розщеплення головних складників їжі – жирів, білків та вуглеводів.

Без нього не відбуваються такі біохімічні процеси, як зростання організму, статеве дозрівання, формування білків, синтез нуклеїнових кислот, вироблення гормонів, ріст і поділ клітин. Цинк сульфат заспокійливо впливає на центральну нервову систему, є антибактеріальним та антисептичним засобом, має в'яжучі та підсушуючі властивості, підтримує у нормі смакові рецептори, стан шкіри, волосся та нігтів, сприяє росту, поліпшує пам'ять, підвищує працездатність.

Цинк сульфат рекомендується людям, які займаються важкою фізичною працею, страждають на кон'юнктивіт, уретрит, вагініт та ларингіт. Його призначають також хворим на цукровий діабет, використовують у загальній терапії дитячого церебрального паралічу, під час порушень роботи імунної системи, захворювань печінки, інфекційних захворювань, порушень роботи функції передміхурової залози, у разі дерматологічних захворювань, облісіння, вугрових висипів, повільної регенерації шкіри після механічних ушкоджень для лікування грибкових захворювань нігтів, мікробної екземи, виразкових уражень шкіри тощо. Фармакологічні препарати цинк сульфату мають різні форми випуску: таблетки, краплі, розчини, порошки.

В організмі людини Цинк міститься у шкірі, печінці, нирках, в сітківці ока, а у чоловіків, крім того, у передміхуровій залозі. Людському організму для здоров'я та правильного функціонування необхідно 10–20 мг Цинку на день.

У рослинні організми Цинк надходить із ґрунту і води, а в організм людини і тварин – із їжею. Найбільше Цинку у пророщеній пшениці, висівках, соняшниковому та гарбузовому насінні, грибах, устрицях та баранині. У менших кількостях Цинк міститься в яловичині, свинині, курячому м'ясі та м'ясі кроликів, яловичій печінці, бобових, часнику та морській рибі. Фрукти і овочі, як правило, бідні на Цинк (рис. 9.7).



Рис. 9.7. Цинк у продуктах харчування

Запитання для самоконтролю

1. Наведіть повну електронну конфігурацію атома Цинку та поясніть його валентні можливості. До якої родини елементів треба віднести Цинк?
2. Які мінерали, що містять Цинк, є найбільш розповсюдженими у земній корі? Наведіть їх хімічний склад.
3. Складіть рівняння реакцій, що лежать в основі промислових способів видобування металічного цинку, та поясніть їх принципову відмінність.
4. На прикладі типових хімічних властивостей Цинку доведіть його амфотерний характер. У чому полягає сутність явища амфотерності?
5. Наведіть приклади бінарних сполук Цинку та дайте їм назви.
6. Який спосіб захисту заліза від корозії є надійнішим: оцинкування чи лудження? У чому полягає їх принципова відмінність?
7. Якими є типові координаційні числа іона Zn^{2+} у більшості його комплексних сполук? Відповідь поясніть.
8. Дайте назви наведеним нижче комплексним сполукам Цинку та визначте їх тип: а) $K_2[Zn(CN)_4]$; б) $[Zn(NH_3)_4]SO_4$; в) $[Zn(H_2O)_6]Cl_2$; г) $Na_2[ZnCl_4]$. Якою є просторова будова комплексної частки в кожному із наведених випадків?
9. Наведіть найбільш розповсюджені форми існування Цинку у ґрунтових розчинах. Які з них є найбільш рухливими? Відповідь поясніть.
10. Охарактеризуйте біологічну роль Цинку в рослинних та тваринних організмах. Якою є денна норма споживання людиною цього мікроелемента?

Тестові завдання

1. Електронну формулу атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ має такий хімічний елемент:
(A) Zn; (C) Co;
(B) Cu; (D) Ni.
2. Формули нерозчинної основи, солі та безоксигенової кислоти утворюють таку послідовність:
(A) $Zn(OH)_2$, $NaNO_3$, HNO_3 ; (C) Mn_2O_7 , CaO, ZnO;
(B) ZnO, $Ba(OH)_2$, H_2SO_4 ; (D) $Zn(OH)_2$, $CaCl_2$, HCl.
3. Формули кислотного, основного та амфотерного оксидів утворюють таку послідовність:
(A) MnO_2 , CO_2 , Al_2O_3 ; (C) Mn_2O_7 , CaO, ZnO;
(B) CaO, SO_2 , ZnO; (D) MnO, CuO, CO_2 .

4. Взаємодія металічного цинку із розчином сульфатної кислоти

є прикладом реакції:

(A) сполучення; (C) заміщення;

(B) обміну; (D) розкладу.

5. Для одержання водню в лабораторних умовах зазвичай застосовують взаємодію:

(A) CH_4 та H_2O ; (C) Fe та H_2O ;

(B) Zn та HCl; (D) Cu та HNO_3 .

6. Розчинення металічного цинку в мінеральних кислотах суттєво сповільнюється за умови:

(A) збільшення концентрації кислоти в розчині; (C) розбавлення розчину кислоти водою;

(B) подрібнення цинку; (D) підвищення температури.

7. Із найбільшою швидкістю за кімнатної температури взаємодіють між собою речовини:

(A) Zn та S; (C) ZnO та H_2O ;

(B) Zn та H_2SO_4 (р-н); (D) ZnSO_4 (р-н) та BaCl_2 (р-н).

8. Скорочене іонне рівняння реакції $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ відповідає взаємодії таких речовин:

(A) нерозчинної солі цинку та розчину кислоти; (C) розчинної солі цинку та розчину луку;

(B) металічного цинку та кислоти; (D) цинк оксиду та луку.

9. Реакція іонного обміну перебігає практично до кінця у результаті утворення води в умовах взаємодії:

(A) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та MgSO_4 ; (C) ZnSO_4 та HCl;

(B) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та H_2SO_4 ; (D) Na_2CO_3 та KNO_3 .

10. Із утворенням солі, води та гідроген сульфід у перебігає взаємодія між собою:

(A) Zn та H_2SO_4 (розб.); (C) Cu та H_2SO_4 (конц.);

(B) Cu та H_2SO_4 (розб.); (D) Zn та H_2SO_4 (конц.).

РОЗДІЛ 10. МОЛІБДЕН

10.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Молибден належить до VIB групи 5-го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. В атомі Молибдену внаслідок особливої стійкості наполовину заповненого d -підрівня (d^5) валентними є електрони $(n-1)d^5ns^1$, для нього спостерігається “провал” одного електрона з ns - на $(n-1)d$ -підрівень (рис. 10.1).

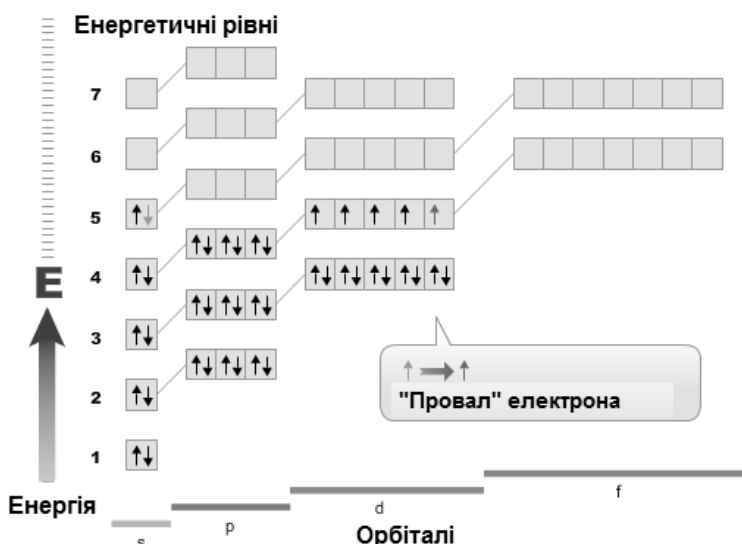
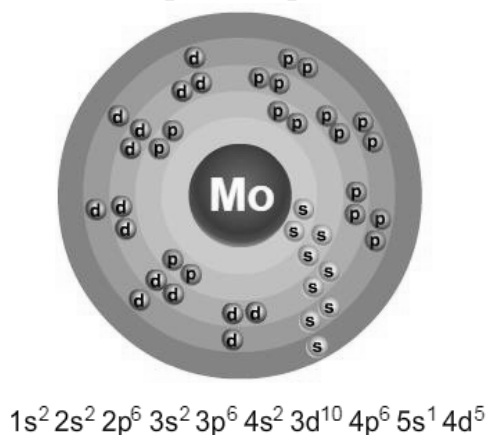
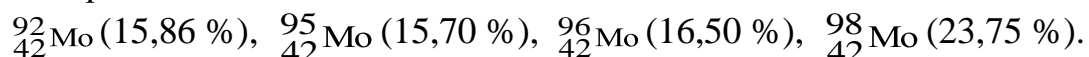


Рис. 10.1. Електронна конфігурація атома Молибдену

Якщо врахувати, що енергії $4d$ - та $5s$ -електронів є дуже близькими за величиною, то найбільш стійким ступенем окиснення Молибдену вважається +6, однак можливі й інші: +2, +3, +4 та +5.

Деякі найважливіші властивості Молибдену наведені в табл. 10.1. Природний молибден складається із семи стабільних ізотопів із масовими числами 92–100. Із них найпоширенішими є:



Із штучних ізотопів Молибдену як радіоактивні індикатори використовуються

$^{92}_{42}\text{Mo}$ ($T_{1/2} = 6,95$ год) і $^{99}_{42}\text{Mo}$ ($T_{1/2} = 66$ год).

Таблиця 10.1. Властивості Молібдену

Вміст у земній корі, мас. %	$3 \cdot 10^{-4}$
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$
Радіус атома, нм	0,139
Енергія іонізації, еВ	7,10
Густина, г/см ³	10,22
Температура плавлення, °С	2625
Температура кипіння, °С	4865
Стандартний електродний потенціал Mo/Mo ³⁺ , В	-0,20
Ступені окиснення	0, +2, +3, +4, +5, +6

Відомо приблизно 20 мінералів Молібдену, але лише один із них – **молібденіт** (**молібденовий блиск**) MoS_2 є первинним (рис. 10.2). Інші мінерали, що містять Молібден, мають вторинне походження. Серед них промислового значення набувають: **вультеніт** (**молібденово-свинцевий шпат**) PbMoO_4 ; **повеліт** CaMoO_4 , **молібдит** $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; **патераїт** CoMoO_4 та **белонозит** MgMoO_4 .



Рис. 10.2. Молібденіт

Аж до XVIII ст. основний мінерал Молібдену – молібденовий блиск не відрізняли від графіту і свинцевого блиску, оскільки вони мали дуже схожий зовнішній вигляд. Ці мінерали мали загальну назву “молібден” (гр. *molybdos* – свинець).

Елемент Молибден відкрив у 1778 році шведський хімік К.В. Шеєле, який під час обробки молибденіту нітратною кислотою виділив молибденову кислоту. Шведський хімік П. Гьєльм у 1782 році вперше отримав металічний молибден.

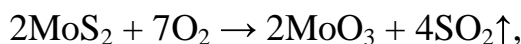


Рис. 10.3. Молибден

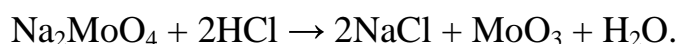
Молибден у чистому вигляді – це сріблясто-білий метал (рис. 10.3), що за звичайних температур на повітрі не змінюється.

10.2. Одержання і властивості

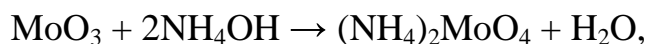
Вихідною сировиною для добування молибдену є молибденіт. Оскільки природна руда є дуже забрудненою і містить всього лише кілька десятих відсотка чистого MoS_2 , її потрібно попередньо збагачувати. Для цього використовують флотаційні процеси. Збагачену в такий спосіб молибденову руду переводять у молибден(VI) оксид шляхом випалювання в спеціальних печах



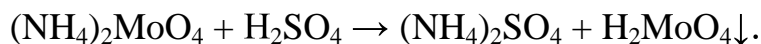
а також сплавленням із содою та наступною обробкою сплаву хлоридною чи нітратною кислотою:



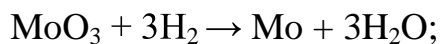
Для одержання високочистого молибдену випалений концентрат обробляють розчином амоніаку, в якому розчиняється молибден(VI) оксид:

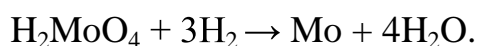


а також більшість нерозчинних супутніх домішок. Розчин відфільтровують та підкислюють сульфатною кислотою



Кінцевим етапом одержання молибдену є термічне відновлення MoO_3 або H_2MoO_4 воднем за температури близько $1000\text{ }^\circ\text{C}$:





При цьому молибден виділяється у вигляді порошку. Компактний метал одержують методами порошкової металургії.

Молибден має важливе значення у сучасній техніці. До 80 % цього металу використовують у чорній металургії для виробництва жаростійких, антикорозійних, інструментальних, магнітних і конструкційних сталей. Молибден підвищує їх стійкість на холоді та сприяє зберіганню за високих температур. Молибден вводять у сталь у вигляді сплаву феромолибдену (60–80 % Mo + 40–20% Fe).

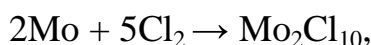
Металічний молибден є найважливішим конструкційним матеріалом у виробництві електроосвітлювальних ламп і вакуумних приладів (радіолампи, генераторні лампи, рентгенівські трубки та ін.). Із нього виготовляють аноди, сітки, катоди, тримачі волосків розжарення в електролампах. Молибденовий дріт і стрічку широко використовують як нагрівачі для високотемпературних печей. Після освоєння виробництва великих заготовок молибден почали застосовувати у чистому вигляді або із легуючими добавками інших металів у тих випадках, коли необхідно зберегти міцність за умов високих температур, наприклад під час виготовлення деталей ракет.

З метою запобігання окисненню за умов високих температур застосовують покриття деталей молибден силіцидом, жаростійкими емалями тощо. Молибден використовують у енергетиці як конструкційний матеріал, для будівництва ядерних реакторів, оскільки він має порівняно малий переріз захоплення теплових нейтронів (2,6 барн). Важливу роль молибден відіграє у складі жароміцних і кислотостійких сплавів, де він поєднується з нікелем та хромом.

За високих температур Молибден утворює нітриди (Mo_3N , Mo_2N , MoN), карбіди (Mo_2C , MoC , MoC_2), фосфіди (MoP , MoP_2 , Mo_3P), сульфіди (MoS_2 , Mo_2S_3 , Mo_2S_5 , MoS_3), а також силіцид MoSi_2 , проте у сполуках такого типу часто не зберігаються валентні співвідношення між окремими елементами, тому вони можуть бути віднесені до твердих розчинів, більшість з яких є тугоплавкими та індіферентними до дії хімічних реагентів.

Із воднем молібден хімічно не реагує; у цьому випадку має місце лише фізичне розчинення газу в металі. Фтор утворює з молібденом леткі фториди, хлор і бром реагують із ним за температури червоного розжарювання, а йод навіть за таких умов взаємодіє дуже повільно. У присутності вологи реакція із галогенами прискорюється і стає можливою навіть на холоді.

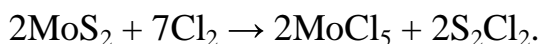
Взаємодіючи з галогенами Молібден утворює галогеніди (MoF_6 , MoCl_5 , MoCl_4 , MoCl_3 , MoCl_2 , Mo_3Cl_6), оксогалогеніди (MoO_2Cl_2 , MoOCl_3 , MoO_2F_2 , MoOF_4) та аквагалогеніди ($\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ тощо), які однак не знаходять широкого практичного застосування. Хлоруванням молібдену під час нагрівання можна одержати лише димерну форму пентахлориду



із якого шляхом відновлення отримують MoCl_2 :



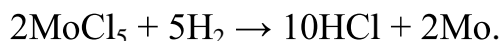
Темно-зелені кристали молібден пентахлориду утворюються хлоруванням молібден дисульфід у умовах відсутності води та повітря за температур 600–750 °С:



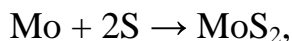
Під час нагрівання без присутності кисню ця сполука розкладається



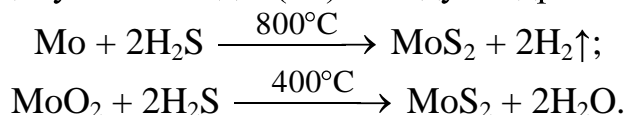
Водень за температури 900 °С відновлює молібден пентахлорид до металу



Сірка не взаємодіє із молібденом у інтервалі температур 400–450 °С, а в більш жорстких умовах утворює *молібден дисульфід*. У лабораторній практиці цю сполуку можна одержати прямим синтезом із елементів

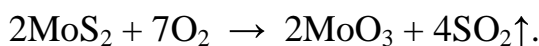


або взаємодією молібдену чи молібден(IV) оксиду з гідроген сульфідом:

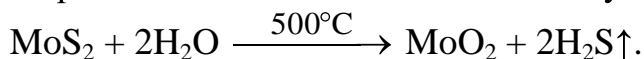


Молібден дисульфід не розчиняється у воді, і не реагує з розбавленими кислотами та лугами.

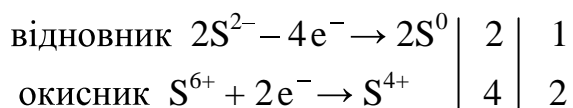
Під час нагрівання за температур 400-600 °С на повітрі молібден дисульфід окиснюється



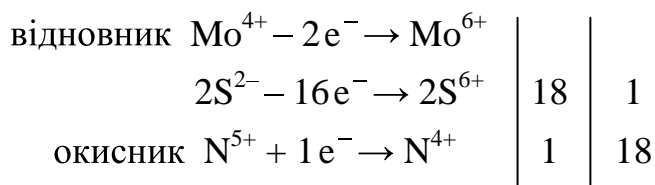
Перегрита водяна пара також взаємодіє з молібден дисульфідом:



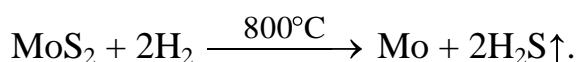
Концентровані кислоти-неокисники розкладають MoS_2 до діоксиду



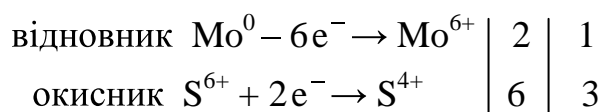
Концентровані кислоти-окисники перетворюють молібден дисульфід на відповідний триоксид:



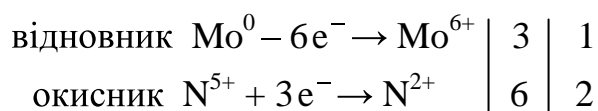
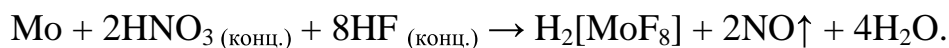
Водень відновлює молібден дисульфід до металу



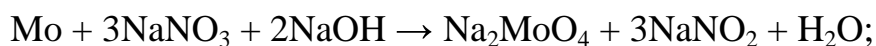
Молібден окиснюється лише за високих температур. Розведені кислоти на нього не діють. Із концентрованих кислот з молібденом взаємодіє сульфатна кислота

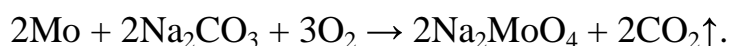


та суміш нітратної і фторидної кислот

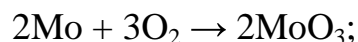


У лугах молібден практично не розчиняється, проте взаємодія з окисниками в лужному середовищі, наприклад у процесі сплавляння, відбувається дуже швидко:

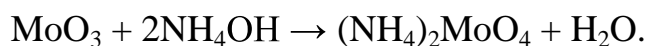
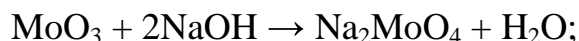




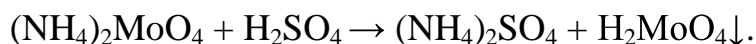
Із Оксигеном Молібден утворює *молібден(VI) оксид* MoO_3 та *молібден(IV) оксид* MoO_2 , а також проміжні оксиди – Mo_9O_{26} та Mo_8O_{23} . У промислових масштабах молібден(VI) оксид одержують випалюванням молібденіту. Його можна одержати також сильним нагріванням металу у присутності кисню або у процесі тривалого прожарювання амоній молібдату:



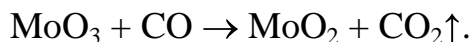
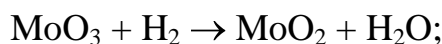
Молібден(VI) оксид – це біла кристалічна речовина, ангідрид *молібдатної кислоти* H_2MoO_4 . Він є кислотним оксидом; малорозчинний у воді, легко взаємодіє з розчинами лугів, карбонатів, амоніаку з утворенням *молібдатів* – солей молібдатної кислоти:



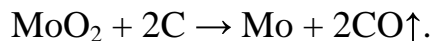
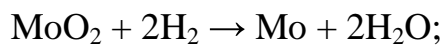
Молібдатну кислоту, яка погано розчиняється у воді, одержують дією сильних кислот на відповідні солі:



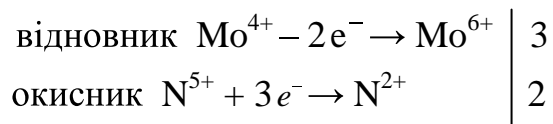
Молібден(IV) оксид одержують частковим відновленням MoO_3 :



Він не розчиняється у воді і належить до несолетворних оксидів. За температури вище 600°C молібден(IV) оксид відновлюється воднем та вуглецем до металу:



Від взаємодії з нітратною кислотою молібден(IV) оксид перетворюється на молібден(VI) оксид:



Молібден схильний до реакцій комплексоутворення. Для нього найбільш типовим вважають координаційне число 6, хоча й відомі сполуки, в яких воно досягає 8. Із низьким ступенем окиснення для Молібдену можливі комплекси катіонного типу, наприклад $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Br}_4$, $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, а також нейтральні – $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ та аніонного типу – $\text{Na}_3[\text{MoCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$. З високими ступенями окиснення для Молібдену домінуючими є комплекси аніонного типу – $\text{H}_2[\text{MoF}_6]$, $\text{K}_3[\text{MoF}_8]$ тощо.

10.3. Біологічна роль Молібдену

Уміст Молібдену у ґрунтах є близьким до його концентрації в материнських породах і може змінюватись від 0,1 до 10 мг/кг сухої маси (середньосвітове значення становить 1–2 мг/кг). Енергійне поглинання Молібдену живою речовиною сприяє його накопиченню у верхніх горизонтах ґрунту, збагачених органічними рештками, зокрема в гумусовому шарі, навіть на тих ґрунтах, які добре промиваються водою.

Серед інших мікроелементів Молібден вирізняється своїми властивостями: менш розчинний у кислих ґрунтах та легкорухливий у ґрунтах із лужною реакцією середовища, іон Mo^{5+} активно фіксується гуміновими кислотами. Рослини поглинають Молібден переважно у вигляді молібдат-аніону і його абсорбція корінням є пропорційною до концентрації у ґрунтового розчині. Молібден у рослинах є достатньо рухливим. Вважається, що він переміщується внаслідок утворення органічних, переважно (Mo–S)-амінокислотних комплексів, які були виявлені в соці ксилеми.

У харчових продуктах рослинного походження вміст Молібдену знаходиться у межах 0,07–1,75 мг/кг сухої маси. Найбільше його у квасолі та гороху – 1,2–2,1 мг/кг, а найменше у фруктах – 0,07–0,11 мг/кг, у зернах хлібних злаків – близько 0,49 мг/кг, а у травах пасовищ – 0,33–1,5 мг/кг. Токсичність Молібдену для тварин виявлено за його вмісту у злакових травах на рівні 1,5–5,0, а у бобових – 5,2–26,6 мг/кг сухої маси.

У порівнянні з іншими біометалами Молібден необхідний живим організмам у значно менших кількостях. Підраховано, що для нормального функціонування

однієї живої клітини потрібно всього 10 атомів Молибдену. Однак за своїм впливом на фізіолого-біохімічні процеси у живих організмах цей елемент займає одне із чільних місць, оскільки сприяє вирішенню найважливіших проблем сучасного сільського господарства – проблеми Нітрогену в землеробстві та проблеми білка у тваринництві. Основна фізіологічна особливість Молибдену полягає в його здатності брати участь у процесах фіксації азоту повітря бульбочковими бактеріями бобових рослин. Молибден позитивно впливає також на цвітну капусту, томати, цукровий буряк, льон та інші культури. За його допомогою в рослинах синтезуються аскорбінова кислота, каротин та вуглеводи. Він входить до складу ферментів, бере участь у окисно-відновних реакціях, впливає на процес утворення пилку під час цвітіння рослин.

Зовнішні ознаки помірної нестачі Молибдену в рослин є подібними до ознак Нітрогенового голодування. Про значний дефіцит Молибдену свідчить поява яскраво-жовто-зелених або блідо-помаранчевих плям між прожилками на старому листі, переважно зверху. При цьому молоде листя скручується всередину у вигляді ложечок, точки росту відмирають, а прожилки листя залишаються світло-зеленими (рис. 10.4), послаблюється ріст рослин, затримується їх цвітіння.

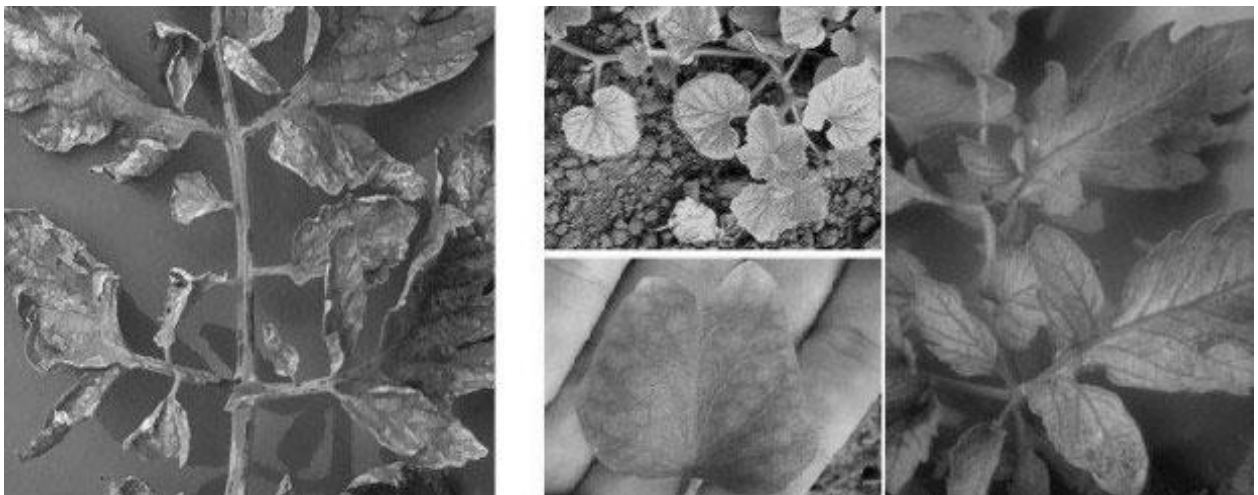


Рис. 10.4. Ознаки нестачі Молибдену у рослин

Зокрема, у томатів квітки сидять майже на стеблі і передчасно опадають; у цвітної капусти суцвіття поділяється на неоднакові групи; у гороху на коренях не утворюються бульбашки, де бактерії були б здатні до фіксації азоту. У деяких

культур, наприклад у капусти, редису, гірчиці, помідорів, буряків ознаки нестачі Молибдену стають помітними значно раніше, ніж у інших.

Основним джерелом живлення рослин Молибденом є ґрунт. Ґрунти Полісся і Лісостепу – малозабезпечені на рухливі форми Молибдену (від 0,2 до 5 мг/кг), а ґрунти Степу, передгірних і гірських районів – середньозабезпечені (0,23 мг/кг). Як уже відзначалося раніше, Молибден є менш рухливим у ґрунтах із кислою реакцією середовища, де він зв'язується обмінним Алюмінієм. Факторами, що підвищують його рухливість, є вапнування ґрунту та внесення фосфатних добрив. Це пов'язано зі зменшенням вмісту у ґрунті рухомих форм Алюмінію та утворенням легкодоступних для рослин молибдат-фосфатних іонів.

У процесі біологічної фіксації атмосферного азоту головну роль відіграє *нітрогеназа* – фермент, до складу якого входять атоми Молибдену та Феруму. Іншою фізіологічною особливістю є участь Молибдену у відновленні нітратів та синтезі амінокислот у рослинах за допомогою ферменту *нітратредуктази*. Його активність залежить від рівня забезпеченості рослин Молибденом, а також від форм Нітрогену, які використовуються для живлення. Від нестачі цього елемента суттєво знижується ферментна активність та затримується надходження нітратів у подальший обмін, що у свою чергу сповільнює синтез амінокислот і білків.

Не менш важливою групою біохімічних процесів, які відбуваються за безпосередньої участі Молибдену, є синтез нуклеїнових кислот. Молибден, який міститься у клітинах рослин, вступає у взаємодію із іншими складовими мінерального живлення, перш за все із Фосфором, утворюючи розчинні молибдат-фосфатні комплекси, що підвищує вміст білкового фосфору в рослинах та сприяє синтезу нуклеїнових кислот. Молибден позитивно впливає на вуглеводний обмін, синтез хлорофілу, каротину, аскорбінової кислоти та, як й інші полівалентні біметали – на інтенсивність перебігу окисно-відновних процесів.

У рослинах Молибден реутилізується: після відмирання старого листа частина його надходить до молодих пагонів, де він знову долучається до обміну речовин. Від нестачі Молибдену у ґрунті (менше 0,03 мг/кг сухої маси) гальмується процес

відновлення нітратів, уповільнюється синтез амідів, амінокислот і білків, що призводить до зниження врожайності.

Молібден також є компонентом *ксантиноксидази* – ферменту, що визначає рівень пуринового обміну у тваринному та людському організмі. Пуринові основи беруть участь у побудові нуклеотидів, нуклеїнових кислот та інших біологічно активних сполук. У результаті інтенсифікації таких процесів утворюється надлишкова кількість сечової кислоти й в організмі починають відкладатися солі. Молібден позитивно впливає на синтез гемоглобіну, сприяє утворенню аскорбінової кислоти та кобаламіну. Доведено присутність Молібдену у клітинах мозку ссавців. В оптимальних кількостях він стимулює ріст, підвищує імунобіологічні, захисні сили організму, діє проти інфекційних захворювань.

Багаті на Молібден є рослинні продукти (бобові, морква, темно-зелені листові овочі, часник, соєві, аргус, цвітна капуста, диня, кавун, насіння соняшника, гриби), їжа тваринного походження (печінка, нирки, молоко і молочні продукти та морепродукти), рис. 10.5.



Рис. 10.5. Молібден у продуктах харчування

Біологічна роль Молібдену тісно пов'язана з таким важливим елементом, як Купрум, який відіграє роль його прямого антагоніста. При цьому негативну дію надлишкових кількостей Молібдену можна легко усунути за допомогою мідних препаратів.

Запитання для самоконтролю

1. Складіть повну електронну формулу атома Молібдену та поясніть, у чому полягає явище електронного “провалу”. Наведіть приклади інших елементів, у атомах яких можливі самовільні переходи електронів.

2. Як на основі теорії будови атома Молібдену можна пояснити його типові валентні стани? Які з них є найбільш стійкими?

3. Які мінерали, що містять Молібден, мають найбільше розповсюдження у земній корі? Наведіть приклади.

4. Складіть рівняння реакцій, які лежать в основі промислових способів видобування металічного молібдену.

5. У чому полягає сутність явища флотації, яке застосовують для збагачення молібденових руд?

6. Якою є хімічна активність Молібдену відносно мінеральних кислот і лугів? Чи має він амфотерності властивості?

7. Назвіть найбільш перспективні галузі застосування Молібдену у промисловості та сільському господарстві.

8. Визначте ступінь окиснення атома Молібдену та його координаційне число в наведених комплексних сполуках: а) $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; б) $\text{H}_2[\text{MoF}_6]$; в) $\text{K}_3[\text{MoF}_8]$; г) $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$; д) $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; е) $\text{Na}_3[\text{MoCl}_6]$.

9. Наведіть приклади ферментів, до складу яких входять атоми Молібдену, та охарактеризуйте їх біологічні функції у живих організмах.

10. Як пов'язана рухливість Молібдену у ґрунтових розчинах із активною реакцією їх середовища? Відповідь поясніть.

Тестові завдання

1. Електронну формулу атома $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$ має хімічний елемент:

(A) Mn;

(C) Mo;

(B) Cr;

(D) Zn.

2. з Природним мінералом, до складу якого входить Молібден, є:

(A) арагоніт;

(C) гематит;

(B) вульфеніт;

(D) кварцит.

3. У взаємодії з неметалами проста речовина молібден проявляє властивості:

- (A) окисників; (C) кислот;
(B) відновників; (D) основ.

4. Металічні кристалічні ґратки має:

- (A) цукор; (C) сірка;
(B) лід; (D) молібден.

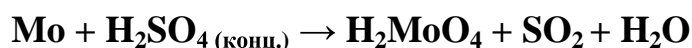
5. У процесі пропускання газоподібного водню над молібден(IV) або (VI) оксидом із прожарюванням водень відіграє роль:

- (A) відновника; (C) кислоти;
(B) окисника; (D) основи.

6. У схемах перетворень $\text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{X} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{X} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ позначенню речовини "X" відповідає формула:

- (A) MoO_2 ; (C) MoS_2 ;
(B) Mo ; (D) MoO_3 .

7. Коефіцієнт перед формулою окисника у реакції



дорівнює:

- (A) 2; (C) 4;
(B) 3; (D) 5.

8. Від взаємодії концентрованої нітратної кислоти з молібденітом утворюється:

- (A) NO_2 ; (C) NO ;
(B) N_2O ; (D) NH_4NO_3 .

9. Серед наведених нижче сполук молібдену(VI) комплексною сіллю є:

- (A) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; (C) $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
(B) H_2MoO_4 ; (D) $\text{K}_2[\text{MoF}_8]$.

10. Розчин амоній молібдату в нітратній кислоті (молібденова рідина) є якісним реагентом для аналітичного визначення:

- (A) фосфатів; (C) карбонатів;
(B) сульфатів; (D) нітратів.

РОЗДІЛ 11. ХЛОР

11.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Хлор – це елемент, розташований у VIIA підгрупі 3-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Хімічно активний неметал, він належить до групи галогенів (гр. *halos* – сіль і *genes* – утворюючий). Будова зовнішнього енергетичного рівня атома

Хлору – $3s^2 3p^5$ (рис. 11.1). Приєднуючи один електрон, він набуває електронної конфігурації атома Аргону. Перехід Хлору у збуджений стан супроводжується розпарюванням електронів $3p$ - і $3s$ -підрівнів та їх переходом на вільні орбіталі близького за енергією $3d$ -підрівня. Унаслідок цього кількість неспарених електронів зростає від 1 (у незбудженого атома) до 3, 5 або 7, що дає йому змогу виявляти непарні ступені окиснення +1, +3, +5, +7, а також деякі парні – +4 та +6.

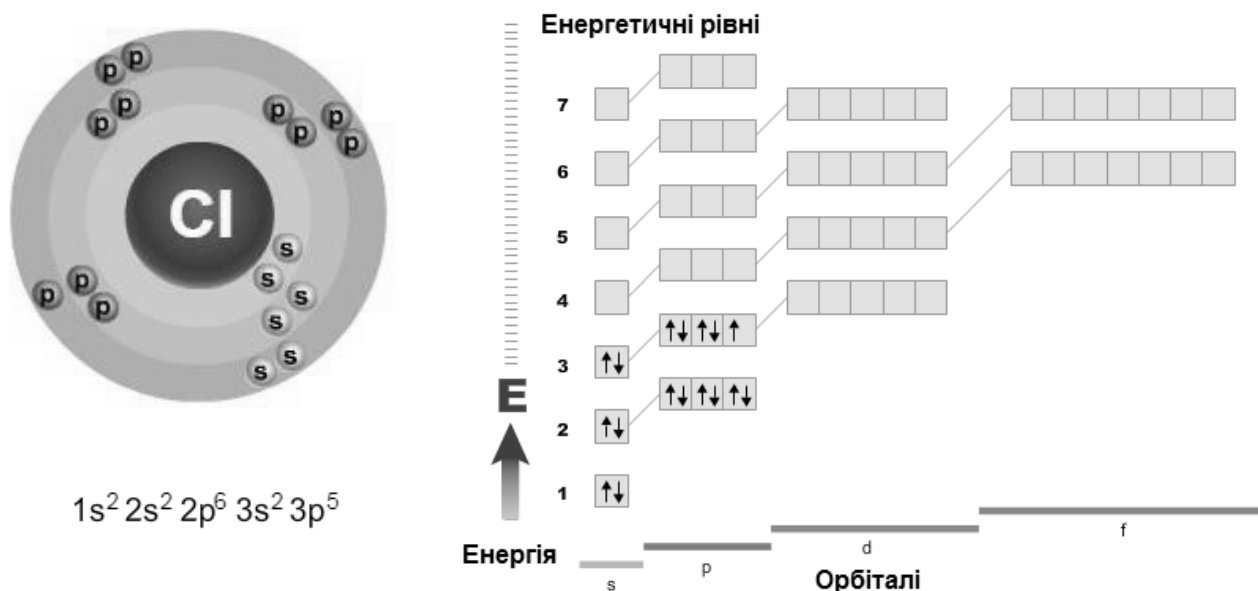
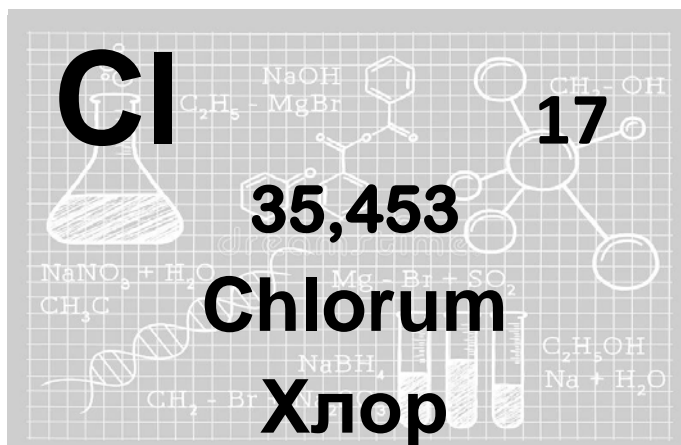


Рис. 11.1. Електронна конфігурація атома Хлору

Хлор має високі значення електронегативності (3,2 за шкалою Л. Полінга) та спорідненості до електрона (3,61 eV). Молекула простої речовини Cl_2 складається з двох атомів Хлору, зв'язаних між собою ковалентним неполя-

рним зв'язком, довжина якого становить 0,198 нм, а енергія – 243 кДж/моль. Деякі найважливіші властивості Хлору наведено у табл. 11.1.

Таблиця 11.1. Властивості Хлору

Вміст у земній корі, мас. %	0,045
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Радіус атома, нм	0,099
Енергія іонізації, еВ	12,97
Густина, г/см ³ (рід. при –35 °С) (тв. при –105 °С)	3,21 г/л (н.у.) 1,557 1,9
Температура плавлення, °С	–101,3
Температура кипіння, °С	–34,1
Ступені окиснення	–1, 0, +1, +3, +4, +5, +6, +7

Масова частка Хлору в земній корі становить 0,045 %. У вільному стані він не зустрічається, а найчастіше існує у формі хлоридів. Найбільш поширеною природною сполукою Хлору є **натрій хлорид** – NaCl, значні кількості якого містяться у воді морів, океанів та деяких озер. У багатьох місцях натрій хлорид у вигляді мінералу **галіту** (або кам'яної солі) утворює потужні поклади. Багаті родовища дуже чистої кам'яної солі розташовані у районах м. Соль-Ілецька на південному Уралі та м. Бахмута на Донбасі. Крім того, дуже поширеними сполуками Хлору є **калій хлорид (сильвін)** KCl та **магній хлорид** MgCl₂. Калій хлорид та натрій хлорид утворюють мінерал **сильвініт** KCl · NaCl, потужні родовища якого розташовані в Україні (м. Калуш та м. Стебник), а калій хлорид та магній хлорид у вигляді кристалогідрату утворюють мінерал **карналіт** KCl · MgCl₂ · 6H₂O, значні запаси якого є на Уралі у м. Солікамську (рис. 11.2).



a

б

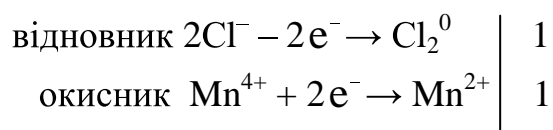
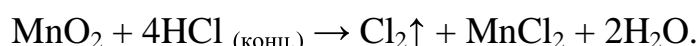
в

Рис. 11.2. Природні мінерали Хлору: сильвініт (а), сильвін (б) і карналіт (в)

Назва хімічного елемента Хлор походить від грецького слова *chloros*, що в перекладі означає “зеленувато-жовтий”. У природі існує два його стабільних ізотопи: $^{35}_{17}\text{Cl}$ та $^{37}_{17}\text{Cl}$ із вмістом 75,4 та 24,6 % відповідно. Науковцям вдалося синтезувати також деякі нестабільні ізотопи Хлору, зокрема, із атомною масою 52.

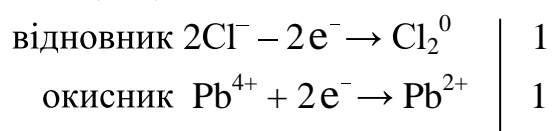
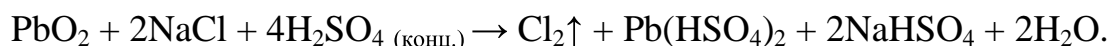
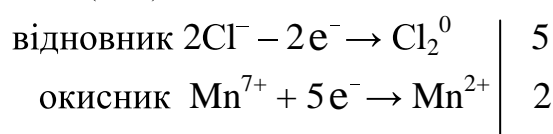
11.2. Одержання і властивості

Хлор уперше був отриманий у 1774 році шведським хіміком К.В. Шеєле при взаємодії піролюзиту з концентрованою хлоридною кислотою

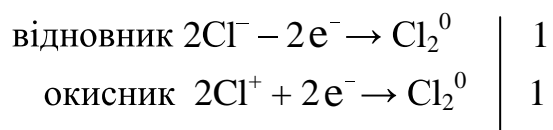
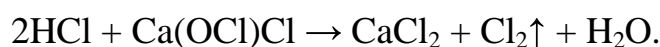


У лабораторних умовах цей газ одержують також наступними методами:

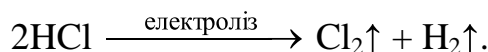
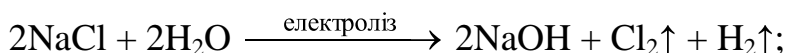
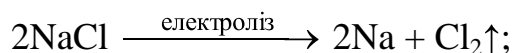
– окисненням концентрованої хлоридної кислоти або хлоридів у кислому середовищі, використовуючи окисники KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 або PbO_2 :



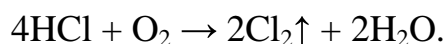
– взаємодією хлоридної кислоти із хлорним вапном



У промисловості хлор одержують електролізом розплавів або водних розчинів хлоридів чи хлоридної кислоти:

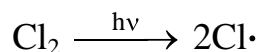


Іноді також застосовують метод Дікона (у присутності каталізатору CuCl_2):

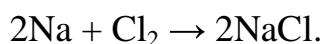


За нормальних умов хлор – це зеленувато-жовтий газ із різким неприємним запахом; отруйний, викликає подразнення органів дихання, а за високої концентрації може спричинити задуху і навіть смерть. Він у 2,5 раза важчий за повітря; за температури 0 °С і тиску 400 кПа легко перетворюється на рідину жовто-гарячого кольору; розчиняється у воді, взаємодіючи із нею, причому в одному об’ємі води за кімнатної температури розчиняється понад два об’єми хлору. Його водний розчин ще називають *хлорною водою*.

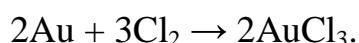
За точки зору хімічними властивостями проста речовина хлор є дуже активним неметалом-окисником, що поступається у цьому сенсі лише фтору. Зв’язок атомів у молекулі Cl₂ легко руйнується під дією УФ-світла, зокрема сонячних променів, що призводить до утворення частинок із неспареними електронами та високою хімічною активністю – радикалів



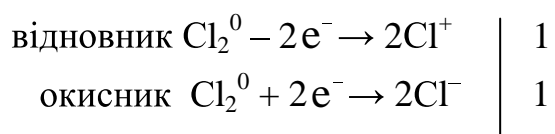
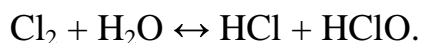
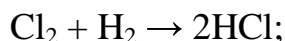
Хлор легко реагує практично з усіма металами, окиснюючи їх до найвищого ступеня окиснення та утворюючи відповідні солі – хлориди. Легкі метали, такі як Na, Mg, Al взаємодіють із хлором, виділяючи значну кількість теплоти:



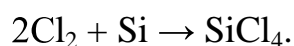
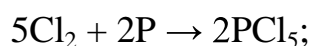
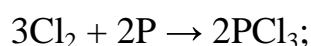
Важкі метали вступають у реакцію із хлором повільніше, однак навіть золото здатне до утворення відповідного хлориду



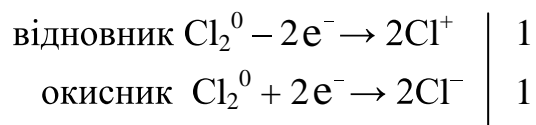
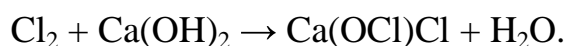
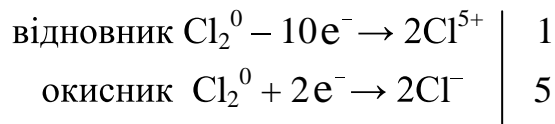
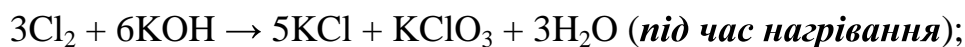
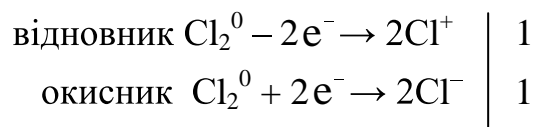
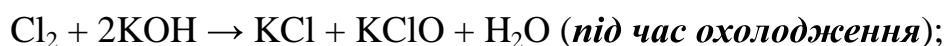
Хлор реагує з більшістю неметалів, крім азоту, вуглецю та інертних газів, а також взаємодіє з водою:



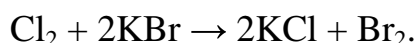
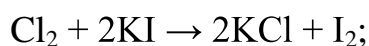
Такі неметали, як фосфор та кремній можуть взаємодіяти із хлором навіть за умов низьких температур:



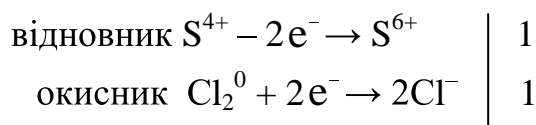
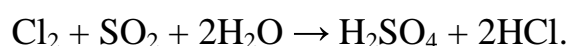
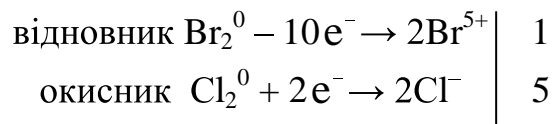
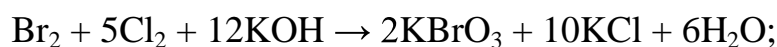
Хлор також реагує з розчинними основами – лугами:



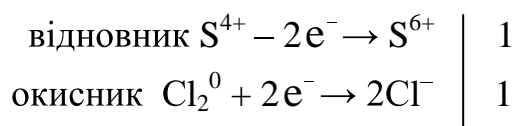
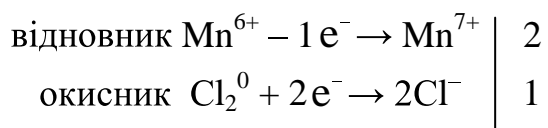
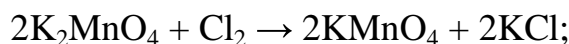
Молекулярний хлор здатний до витіснення бром та йоду із галогеноводневих кислот та їх солей:



Хлор окиснює інші галогени, крім фтору, а також реагує з типовими відновниками:



Хлор окиснює не лише прості речовини: він може окиснювати і складні речовини, які мають відновні властивості:



Взаємодіючи з воднем, хлор утворює **гідроген хлорид** HCl – безбарвний газ із різким характерним запахом, який подразнює слизові оболонки дихальних

шляхів. Він не горить і не підтримує горіння, на вологому повітрі димить внаслідок утворення дуже дрібних крапель *хлоридної кислоти*. Розчинність гідроген хлориду у воді є аномально високою: в одному об'ємі води за температури 0 °С розчиняється близько 500 об'ємів газоподібного гідроген хлориду. Такий розчин має назву *хлоридної (або соляної) кислоти*. Концентрована хлоридна кислота (рис. 11.3) зазвичай містить 37 % HCl та має густину 1,19 г/см³. Технічна хлоридна кислота, як правило, забарвлена у жовтий колір за рахунок присутності домішок солей феруму(III). Хлоридна кислота є сильною одноосновною кислотою. Її ступінь дисоціації у 0,1 н. розчині становить не менше 90 %.

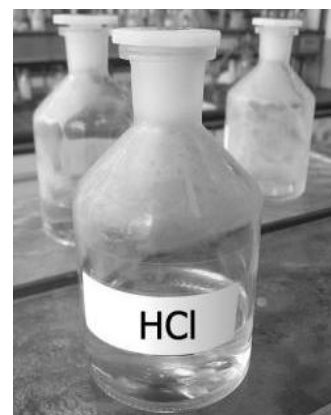


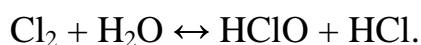
Рис. 11.3. Хлоридна кислота

Майже всі *хлориди* є добре розчинними у воді сполуками, за винятком деяких солей важких металів – AgCl, Hg₂Cl₂, CuCl, AuCl та PbCl₂. Хлоридна кислота реагує з усіма металами, які стоять у ряду напруг до Гідрогену з утворенням відповідних хлоридів та водню. Як сильна мінеральна кислота, вона виявляє усі властивості кислот: взаємодіє з основами, основними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, деякими солями, витісняє слабкі кислоти із боратів, силікатів, карбонатів та фосфатів.

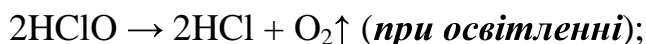
Хлоридна кислота широко застосовується. Найбільше її споживає хімічна промисловість, зокрема для добування хлоридів, а також виробництва барвників та лікарських препаратів. Хлоридна кислота знаходить застосування й у металургії, наприклад для виділення кольорових і рідкісних металів із їх природних сумішей. У хімічних лабораторіях хлоридна кислота належить до найбільш уживаних реактивів. У невеликих кількостях із хлоридної кислоти також одержують молекулярний водень та хлор.

Із Оксигеном Хлор здатний утворювати багато сполук, серед яких найбільше практичне значення мають оксиди та оксигеновмісні кислоти. У більшості випадків ці сполуки є нестійкими, і шляхом безпосередньої взаємодії хлору і кисню не утворюються. Найбільш цікавими з них є кислоти та їх численні солі.

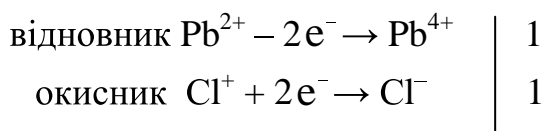
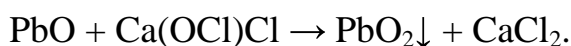
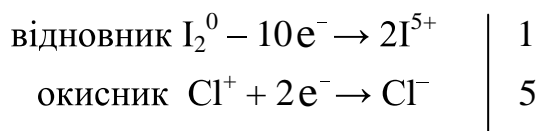
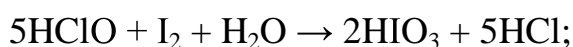
Гіпохлоритна кислота HClO утворюється під час гідролізу хлору



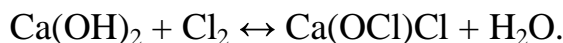
Вона дуже слабка (слабша за карбонатну) і може існувати лише у водяних розчинах. Залежно від зовнішніх умов гіпохлоритна кислота здатна розкладатися за такими механізмами:



Солі гіпохлоритної кислоти є більш стійкими, ніж вона сама, і деякі з них можуть бути одержані у кристалічному стані. Найпоширенішими гіпохлоритами є KClO та Ca(OCl)Cl . Гіпохлоритна кислота та її солі мають сильні окисні властивості, їх застосовують для відбілювання тканин. Вони окиснюють більшість сполук металів і неметалів з нижчих ступенів окиснення до вищих:



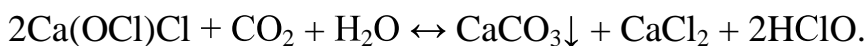
Білизне (або **хлорне вапно**) Ca(OCl)Cl утворюється від дії хлору на сухе гашене вапно



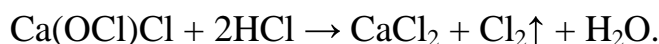
Хлорне вапно (рис. 11.4) – це білий порошок із різким характерним запахом; має сильні окисні властивості; На повітрі під дією вологи та вуглекислого хлорне вапно легко розкладається, виділяючи вільну гіпохлоритну кислоту



Рис. 11.4. Хлорне вапно

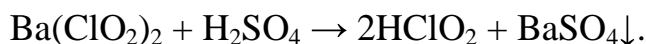


Хлорне вапно застосовується для відбілювання тканин, паперу, а також у медицині для дезінфекції. При дії хлоридної кислоти на хлорне вапно виділяється вільний хлор, який називають “активним”



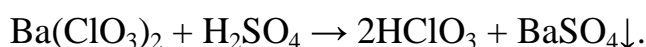
Якість хлорного вапна, тобто його окисна здатність визначається саме за вмістом у ньому “активного” хлору.

Хлоритна кислота HClO_2 існує лише у водяних розчинах, хоча є кислотою середньої сили. Її отримують дією сульфатної кислоти на барій хлорит

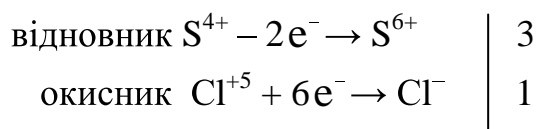
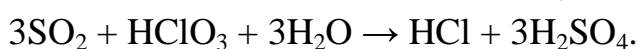
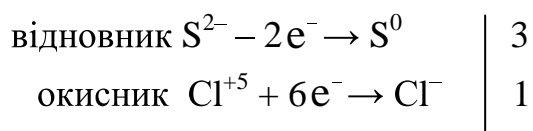
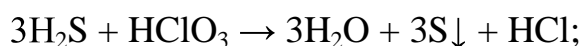


Солі хлоритної кислоти (**хлорити**) є більш стійкими, ніж сама кислота. За своєю окисною дією HClO_2 є близькою до HClO , хоча хлорити виявляють слабші окисні властивості порівняно із гіпохлоритами.

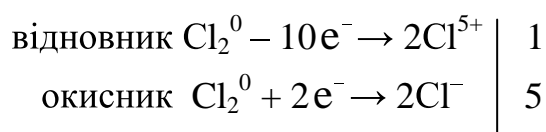
Хлоратна кислота HClO_3 існує лише у водяному розчині. Це сильна кислота, яка є близькою до хлоридної та нітратної кислот. Її одержують при взаємодії еквівалентних кількостей підігрітого розчину барій хлорату та сульфатної кислоти



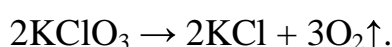
Хлоратна кислота має сильні окисні властивості. Її концентровані розчини здатні запалювати деревину та окиснювати такі речовини, як H_2S та SO_2 :



Солі хлоратної кислоти (**хлорати**) одержують, пропускаючи хлор крізь підігріті розчини лугів

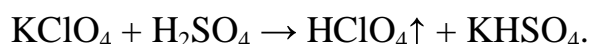


Хлорати – це безбарвні кристалічні речовини, стійкі за звичайних температур та добре розчинні у воді. З них найбільше практичне значення мають **калій хлорат** (**бертолетова сіль**) та **натрій хлорат**. Під час обережного нагрівання бертолетової солі у присутності каталізатора MnO_2 відбувається її термічний розклад із виділенням молекулярного кисню

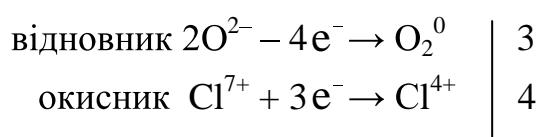
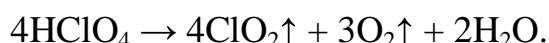


Водяні розчини хлоратів мають незначну окиснювальну здатність, тоді як тверді хлорати є дуже сильними окисниками. Зокрема, бертолетову сіль використовують у виробництві сірників та в піротехніці.

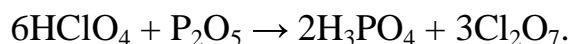
Перхлоратна (або хлорна) кислота HClO_4 є найбільш стійкою з усіх оксигеновмісних кислот Хлору. Це безбарвна рідина, що димить на повітрі. Вона є однією з найсильніших кислот. Хлорну кислоту одержують шляхом відгонки із суміші калій перхлорату та сульфатної кислоти за умов зниженого тиску



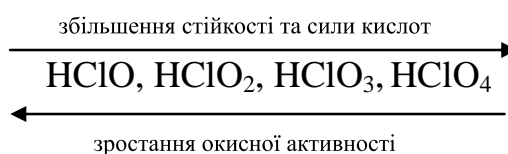
Чиста перхлоратна кислота здатна до розкладу із вибухом



Ступінь окиснення Хлору в перхлоратній кислоті дорівнює (+7), тому хлор(VII) оксид є її ангідридом. Одержують його шляхом відщеплення води від перхлоратної кислоти за допомогою P_2O_5



Порівнюючи властивості оксигеновмісних кислот Хлору, можна зробити висновок, що зі збільшенням ступеня окиснення Хлору з (+1) до (+7) стійкість його кислот зростає внаслідок збільшення кількості електронів, що беруть безпосередню участь в утворенні зв'язків:



За обсягами промислового виробництва хлор входить до десяти найважливіших хімічних продуктів. Вільний хлор застосовують як відбілювач тканин та паперової маси; разом із хлор(IV) оксидом та озоном – як дезинфікуючий засіб для знезараження води. Хлор є головною сировиною для одержання синтетичної хлоридної кислоти, яку використовують для очистки металічних, скляних та керамічних поверхонь, для добування хлоридів металів. Гідроген хлорид широко застосовують у промисловому виробництві синтетичних смол та каучуків, а також – як сировину у виробництві хлорвінілу з ацетилену та синтетичного каучуку.

11.3. Біологічна роль Хлору

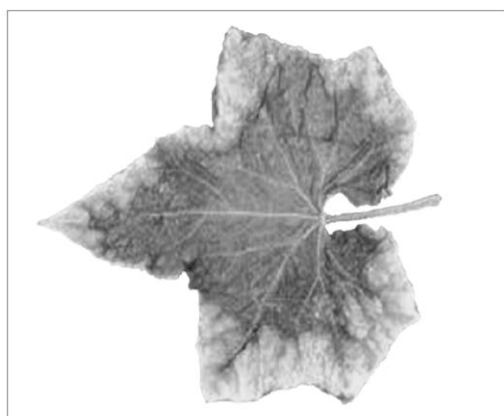
Уміст Хлору у ґрунтах становить у середньому 0,01 %. Він входить до складу добре розчинних сполук, завдяки чому легко надходить до організму рослин, однак це не завжди має позитивну дію, оскільки може спричиняти негативний вплив на надходження інших важливих елементів. Високі концентрації Хлору здатні викликати токсичний вплив. Кількість цього елемента в різних типах ґрунтів дуже залежить від складу ґрунтоутворюючих порід та кліматичних особливостей. У вигляді сполук Хлор зустрічається у кислих вивержених породах (гранітах), а також входить до складу природних хлоридів (наприклад, кухонній солі). Поповнення його у ґрунтах відбувається у процесі вивітрювання мінералів, за участю атмосферних опадів (особливо у приморських районах та на територіях, де розташовані переробні підприємства хімічної промисловості), а також із внесенням добрив. Накопичення Хлору у верхніх ґрунтових шарах в умовах посушливого клімату може викликати хлоридне засолення ґрунтів, яке перешкоджає нормальному поглинанню рослинами води та інших мінеральних речовин. На бідних Нітрогеном піщаних і супіщаних ґрунтах негативний вплив Хлору посилюється, а на суглинистих і, особливо, на чорноземних – навпаки, зменшується слабніше. Нестача Хлору спостерігається дуже рідко і виникає лише на лужних ґрунтах.

Хлориди, як і сульфати, є основними солями ґрунтових розчинів засолених ґрунтів. Надлишок хлоридів негативно позначається на якості врожаю багатьох рослин: у тютюну знижується горючість листків, у картоплі – крохмалистість бульб; у прядивних рослин погіршується якість волокна; у винограду, плодів і овочів підвищується кислотність та зменшується цукристість. Накопичення в рослинах великої кількості хлорид-іонів призводить до збільшення вмісту вологи, набрякання клітин та підвищення кислотності соку, пригнічення активності ферментів, нагромадження органічних кислот, затримки розвитку рослин, зменшення вмісту в них хлорофілу й Фосфору, посилення поглинання Кальцію й амонію. Льон, картопля, гречка, люпин, тютюн, смородина, щавель страждають від надлишку Хлору й Кальцію, а цукрові буряки до дії хлоридів стійкіші. Бавовник в умовах карбонатних ґрунтів Середньої Азії порівняно малочутливий щодо їх дії, більш чутливими є цитрусові, персики й конюшина.

Хлоридні добрива доцільно використовувати на зміну нітратним, щоб зменшити вміст нітратів у рослинах-акумуляторах (шпинат, салат, капуста). Накопичення хлоридів у вакуолях знижує потребу рослин у нітратах, які активно долучаються до обміну Нітрогену з подальшим утворенням амінокислот та протеїнів. Таку властивість хлорвмісних добрив використовують для зупинки споживання Нітрогену за декілька днів перед збиранням врожаю. Особливо сильно антагонізм між хлоридами та нітратами проявляється в листках.

Хлор є дуже поширеним у природі елементом, що визначає його легкодоступність для рослин. Біологічну роль Хлору виявлено порівняно нещодавно: він підтримує у клітинах необхідний тургор, забезпечує їх нейтральний електричний заряд. Відомо, що цей елемент стимулює фотосинтетичне фосфорилування. Хлорид-іони є необхідними в процесі поділу клітин листків і стебла. Із поливною водою, мінеральними добривами (калій та амоній хлоридом), а також з гноєм хлориди потрапляють у ґрунт, а з нього – до рослин. Поглинаючись корінням рослин, Хлор надходить у стебла та листки, де і відбувається його накопичення. Надалі рослини вже самі регулюють надходження Хлору, як і інших токсичних речовин, у насіння.

Ознаки хлорного дефіциту зустрічаються дуже рідко, адже Хлор є достатньо поширеним у природному середовищі, і рослини отримують його вчасно та в необхідній кількості. Хлор бере участь у осмосі (рух води або розчинених речовин у клітинах), іонному балансі, необхідному рослинам для засвоєння мінеральних елементів, а також у фотосинтетичних процесах. Дефіцит Хлору здатний викликати погіршення розвитку кореневої системи, появу крапчастості на листках та їх зів'янення (рис. 11.5).



a



б

Рис. 11.5. Ознаки надлишку (а) та нестачі (б) Хлору в рослин

Значно частіше виникає надлишок цього мікроелемента. Високий рівень Хлору здатний спричиняти негативний вплив на розвиток рослин: він призводить до уповільнення росту, викликає погане вкорінення та появу загального хлорозу, від якого верхівки листя бронзовіють та скручуються. Добре реагують на присутність Хлору селера, шпинат, редис та цукрові буряки. Для таких культур можна застосовувати хлоридні добрива, особливо з огляду на те, що **калій хлорид** є найдешевшим калійним добривом. В оптимальних концентраціях Хлор має здатність підвищувати імунітет овочевих культур (наприклад, томатів) та знижувати кількість нітратів у їх плодах. Менш прихильними до Хлору є злакові, деякі овочеві культури та трави. Як уже зазначалося, гречка, льон, люпин, картопля, гарбуз, тютюн, томати, квасоля, виноград, цитрусові, а також плодово-ягідні рослини (агрус, червона і біла смородина) зазвичай негативно реагують на підвищений вміст Хлору в ґрунті і вважаються хлорофобними. Надлишок Хлору викликає в них уповільнення росту листя; при цьому тканини рослин стають грубими, а стебла тверднуть. На старих листках виникають пурпурно-коричневі плями, а потім вони скручуються і висихають. Особливо чутливими до дії Хлору є огірки, тому вміст хлоридів у ґрунтовому розчині має бути для них втричі меншим, ніж для інших овочевих культур.

В організмі тварин міститься від 0,08 до 0,2 % Хлору за масою. Негативно заряджені хлорид-іони відіграють величезну роль у водно-сольовому обміні. В умовах високої солоності, коли солі у воді не менше 3 %, живуть галофіти: раділярії, рифоутворюючі корали, мешканці коралових рифів і мангрових заростей, більшість голкошкірих, головоногі молюски та ракоподібні. У внутрішньоматерикових водоймах з солоністю від 10 до 30 % мешкають деякі коловертки, рачок *Artemia salina*, личинка комара *Aedes togoi*.

М'язова тканина людини містить 0,2–0,5 % Хлору, а кісткова – до 0,1 %; у крові вміст цього елемента становить 2,89 г/л. В організмі середньостатистичної дорослої людини загальний вміст Хлору складає близько 95 г. Щодня з їжею людина отримує 3–6 г цього елемента. Основною формою його надходження в організм є **натрій хлорид**. Він стимулює обмін речовин, сприяє росту волосся. Хлор визначає фізико-хімічні процеси у тканинах організму, бере активну участь у підтримці кислотно-лужної рівноваги (осморегуляції), є необхідним для здорового функціонування нервової та м'язової тканини. Хлор є ос-

новною осмотично активною речовиною крові, лімфи та інших біологічних рідин тіла. Хлоридна кислота, яка входить до складу шлункового соку, відіграє особливу роль у травленні, забезпечуючи активізацію ферментів *пепсину* та *трипсину*, а також має бактерицидну дію.

Хлор допомагає виводити із організму шлаки, токсини та вуглекислий газ. Він бере участь у зниженні рівня жиру в печінці. Хлор також необхідний для здорової роботи головного мозку. Він контролює стан еритроцитів, бере участь у формуванні плазми крові.

Надлишок Хлору в організмах тварин та людини зустрічається рідко, тому що він майже повністю виводиться із сечею та потом. Надмірна кількість Хлору є шкідливою, оскільки спричиняє затримання води та набряки окремих органів і тканин. Це загрожує підвищеним тиском, болями у грудях та голові, сухим кашлем, диспепсичними розладами, різню в очах, слезотечею. У більш важких випадках передозування Хлору може супроводжуватися розвитком бронхопневмонії та набряком легень.

Нестача Хлору в організмі викликає сонливість, слабкість м'язів, втрату апетиту, ослаблення пам'яті, сухість у роті, випадіння волосся та зубів.

В організм людини Хлор надходить переважно із кухонною сіллю. У харчових продуктах уміст цього мікроелемента є незначним та може становити від 2 до 160 мг на 100 г продукту. Основним джерелом Хлору (рис. 11.6) є буряк, злаки, бобові, сир, гриби, масло, овочі, фрукти, м'ясо та яйця, а також морепродукти, зокрема риба (мойва, скумбрія, хек, карась, горбуша, тунець, камбала тощо).



Рис. 11.6. Продукти харчування, що містять Хлор

Запитання для самоконтролю

1. Які хімічні елементи належать до галогенів та як змінюються їх властивості в підгрупі?
2. Наведіть електронну конфігурацію атома Хлору в основному та збуджених енергетичних станах. Якими є його валентні можливості?
3. До складу яких мінералів та гірських порід входить Хлор? Якою є розчинність у воді переважної більшості з цих сполук?
4. Наведіть основні методи одержання хлору у промисловості та в лабораторних умовах. У чому полягають їх принципові відмінності?
5. Чому енергія дисоціації молекули хлору є значно більшою за відповідну величину для молекули фтору? Відповідь поясніть.
6. Як змінюються окисно-відновні властивості атома Хлору з поступовим підвищенням його ступеня окиснення?
7. Складіть рівняння реакцій, що описують типові хімічні властивості хлоридної кислоти. Яким є її ступінь дисоціації у водяних розчинах?
8. Складіть формули можливих оксидів Хлору та відповідних оксигеновмісних кислот. Які з цих сполук мають найбільше практичне значення?
9. Якою є біологічна роль Хлору в рослинних та тваринних організмах?
10. Наведіть приклади продуктів харчування, які є джерелом Хлору.

Тестові завдання

1. Зі збільшенням заряду ядер атомів у ряді $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$

металічні властивості:

(A) посилюються;

(C) не змінюються;

(B) послаблюються;

(D) змінюються періодично.

2. Найбільші неметалічні властивості серед наведених нижче виявляє хімічний елемент:

(A) P;

(C) Cl;

(B) S;

(D) Si.

3. Речовина, при дисоціації якої утворюється суміш іонів Na^+ та Cl^- , за своєю природою є:

- (A) середньою сіллю; (C) кислотою сіллю;
(B) кислотою; (D) лугом.

4. Сполукою з ковалентним неполярним типом хімічного зв'язку є:

- (A) NaCl ; (C) HCl ;
(B) Cl_2 ; (D) CaCl_2 .

5. Дисоціація хлоридної кислоти є практично необоротним процесом, оскільки ця кислота є:

- (A) слабким електролітом; (C) сильним електролітом;
(B) розчинною у воді; (D) нерозчинною у воді.

6. Взаємодія металічного цинку з хлоридною кислотою є реакцією:

- (A) сполучення; (C) заміщення;
(B) обміну; (D) розкладу.

7. У промисловості водень НЕ одержують за реакцією:

- (A) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пара})} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$; (C) $\text{Zn} + 2\text{HCl}_{(\text{р-н})} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$;
(B) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пара})} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$; (D) $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ел.струм})} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

8. Хлороводень у лабораторії одержують за взаємодії:

- (A) $\text{NaCl}_{(\text{р-н})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{розб.})}$; (C) $\text{NaCl}_{(\text{крисст.})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{конц.})}$;
(B) $\text{NaCl}_{(\text{р-н})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{конц.})}$; (D) $\text{NaCl}_{(\text{крисст.})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{розб.})}$.

9. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами натрій гідроксиду та хлоридної кислоти становлять:

- (A) 7 та 4; (C) 9 та 4;
(B) 7 та 3; (D) 9 та 3.

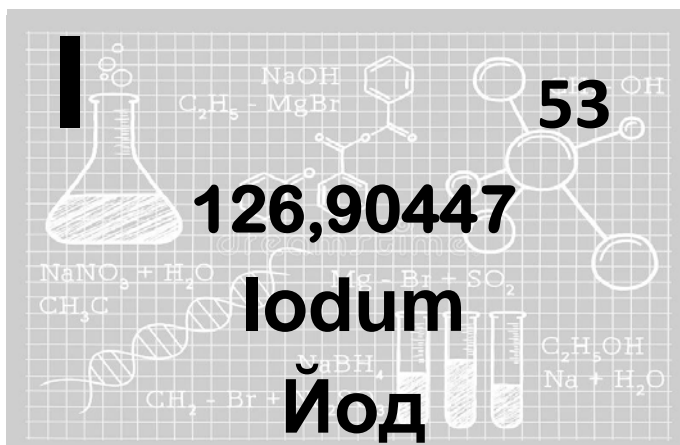
10. Хлорид-аніони можна визначити у водному розчині за допомогою реагенту:

- (A) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; (C) Na_2CO_3 ;
(B) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (D) AgNO_3 .

РОЗДІЛ 12. ЙОД

12.1. Загальна характеристика. Природні сполуки

Йод належить до 5-го періоду, VIIA-підгрупи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. На зовнішньому енергетичному рівні атома Йоду знаходиться сім електронів $5s^25p^5$, які обумовлюють спектр його валентних станів від 1 до 7 (рис. 12.1). У порівнянні з



Хлором валентні електрони Йоду “захищені” від впливу ядра двома 18-електронними шарами третього і четвертого енергетичних рівнів, що значно підвищує їх мобільність. Наявність $5d$ -орбіталі надає можливість переходу атома Йоду у збуджений стан. У результаті збудження кількість неспарених електронів в його атомі збільшується від одного до трьох, п’яти чи семи. Унаслідок таких переходів Йод здатний утворювати сполуки, в яких він має непарні ступені окиснення: +1, +3, +5 та +7. У сполуках з Гідрогеном та металами найбільш характерним є ступінь окиснення -1 .

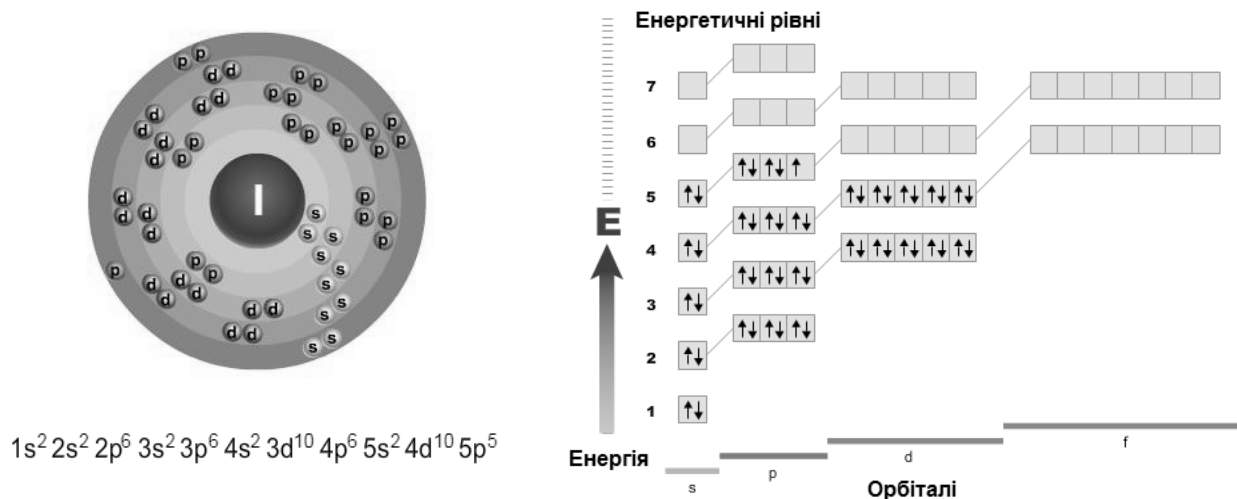


Рис. 12.1. Електронна конфігурація атома Йоду

Йод є найбільш знайомим серед усіх галогенів. У вигляді простої речовини він являє собою ідеальний засіб для обробки порізів та подряпин, знаходить широке використання у медицині при лікуванні зобу, а також для профілактики захворювань щитовидної залози. Це найважчий нерадіоактивний неметал із

низькою електронегативністю (2,6 за шкалою Л. Полінга) та високою здатністю до поляризації. Деякі найважливіші властивості Йоду наведено в табл. 12.1.

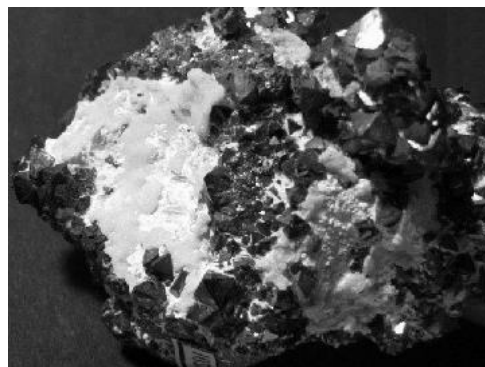
Таблиця 12.1. Властивості Йоду

Вміст у земній корі, мас. %	$4 \cdot 10^{-5}$
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радіус атома, нм	0,133
Енергія іонізації, еВ	10,45
Густина, г/см ³	4,93
Температура плавлення, °С	113,5
Температура кипіння, °С	184,35
Ступені окиснення	-1, 0, +1, +3, +5, +7

Йод у природі є достатньо рідкісним та дуже розсіяним хімічним елементом зі середнім вмістом у земній корі не більше $4 \cdot 10^{-5}$ %. Його концентрація у більшості гірських порід змінюється від 0,01 до 6 мг/кг, досягаючи свого максимуму у багатих органічною речовиною сланцях та ґрунтах, у солоній та прісній воді, повітрі, рослинних та тваринних організмах. Важливими мінералами Йоду є *йодаргірит* AgI та *лаутарит* Ca(IO₃)₂ (рис. 12.2). Як домішка у формі натрій йодату NaIO₃ (до 1 %), він міститься у чилійській селітрі NaNO₃. Із гірських порід сполуки Йоду легко вимиваються водою і поглинаються морськими водоростями та губками, зола яких містить у середньому близько 0,5 % Йоду. Промислова кількість цього елемента міститься у водах нафтових і газових родовищ. Його сполуки іноді знаходять у воді деяких соляних озер.



a



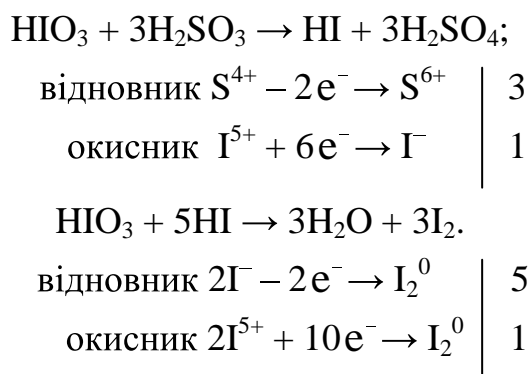
б

Рис. 12.2. Мінерали Йоду: йодаргірит (а) та лаутарит (б)

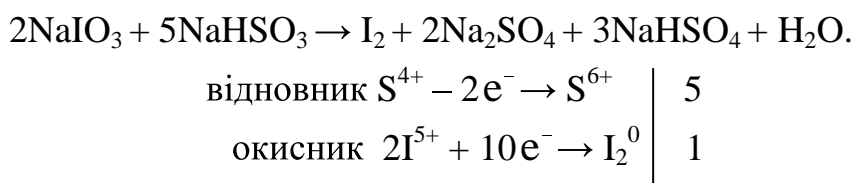
Йод – гр. *iōdēs* – “фіолетовий”. Відомо 37 різноманітних ізотопів Йоду із масовими числами від 108 до 144. Єдиним стабільним ізотопом є $^{127}_{53}\text{I}$. Радіонуклід $^{131}_{53}\text{I}$ широко застосують у ядерній енергетиці, медичній діагностиці та лікуванні багатьох захворювань, а також під час видобутку природного газу.

12.2. Одержання і властивості

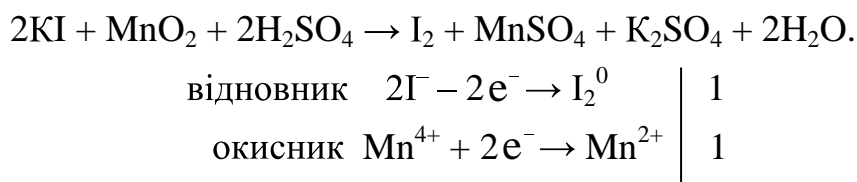
Найбільша кількість Йоду у світі виробляється у Чилі та Японії, причому його джерелом слугує переважно кальцій йодат $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, який одержують шляхом вилуговування мінералів із селітряних шахт пустелі Атакама. Утворений розчин спочатку обробляють сульфур(IV) оксидом з виділенням гідроген йодиду, який в подальшому піддають окисненню йодатною кислотою з утворенням простої речовини йоду:



Йод у промисловості видобувають також із морської води, супутних вод нафтових свердловин або із золи морських водоростей шляхом відновлення натрій йодату розчином відповідного гідрогенсульфіту



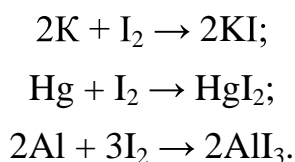
У лабораторії йод одержують взаємодією калій йодиду з манган(IV) оксидом у кислому середовищі



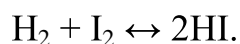
Утворений йод адсорбують активованим вугіллям або екстрагують органічними розчинниками з подальшим очищенням шляхом сублімації.

Йод – це сіро-чорні з металічним блиском кристали із різким запахом; летка речовина, яка за умов повільного нагрівання сублімується з утворенням фіолетової пари, що містить молекули I₂. Від швидкого нагрівання в запаяній ампулі йод плавиться, утворюючи чорну рідину. Він добре розчиняється в органічних розчинниках (етанолі, хлороформі, бензені), є помірно розчинним у воді. За температури 20 °С у 100 г води розчиняється всього 0,03 г йоду, однак його розчинність значно збільшується з додаванням калій йодиду. У цьому випадку утворюється добре розчинний комплекс (KI · I₂) бурого кольору.

Йод є неметалом середньої активності, який у більшості хімічних процесів виступає у ролі окисника. Із деякими неметалами (вуглець, азот, кисень та сірка) він безпосередньо не взаємодіє. Із металами йод реагує за підвищених температур, однак реакція з алюмінієм відбувається вже в нормальних – у присутності води як каталізатора:

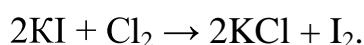


З воднем йод реагує лише за умов нагрівання. При цьому встановлюється рівновага з неповним перетворенням вихідних речовин на гідроген йодид

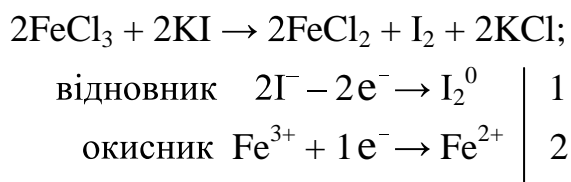


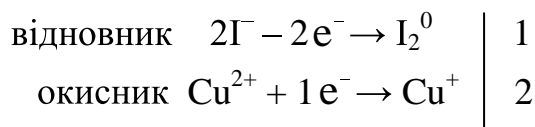
Гідроген йодид HI – це безбарвний задушливий газ, який на вологому повітрі “димить” унаслідок утворення дрібних крапель туману. Водний розчин цієї речовини ще називають **йодидною кислотою**. Із усіх галогеноводневих кислот HI є найсильнішим електролітом. За своїми властивостями йодидна кислота дуже схожа на хлоридну, хоча і має більш яскраво виражені відновні властивості. Солі цієї кислоти (**йодиди**) широко застосовують у медицині як джерело Йоду.

Усі вільні галогени здатні окиснювати йодиди до елементарного йоду

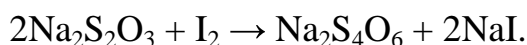
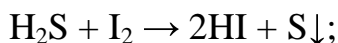


Йодиди легко окиснюються навіть розчинами солей Fe(III) та Cu(II):

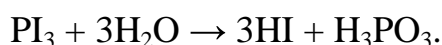
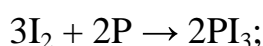




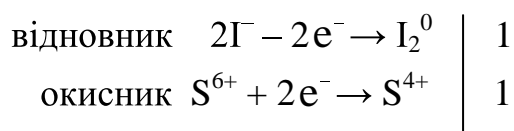
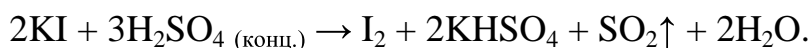
Гідроген сульфід H_2S , натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та інші сульфуровмісні відновники відновлюють йод до йодид-іонів:



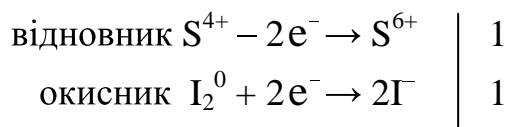
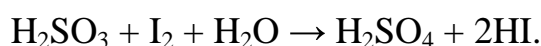
Під час нагрівання йод взаємодіє із фосфором, а утворений фосфор(III) йодид легко гідролізується водою:



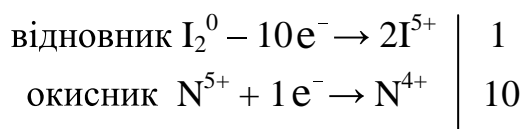
У взаємодії калій йодиду з концентрованою сульфатною кислотою остання відновлюється до сульфур(IV) оксиду



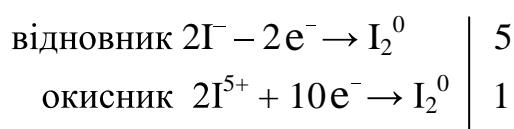
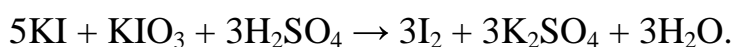
Йод може окиснювати також сульфітну кислоту:



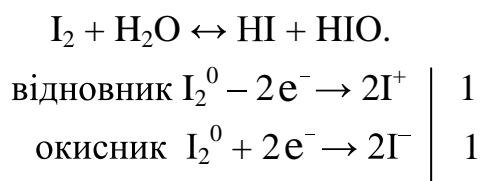
Взаємодія йоду з концентрованою нітратною кислотою приводить до утворення нітроген(IV) оксиду



Від окиснення йодид-іонів калій йодатом у кислому середовищі утворюється вільний йод. Це перетворення є окисно-відновною реакцією диспропорційного типу



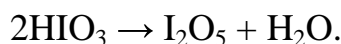
Від взаємодії йоду з водою внаслідок реакції самоокиснення-самовідновлення утворюється *гіпойодитна кислота* HIО , яка може існувати лише в розбавлених водяних розчинах за низьких температур:



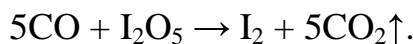
Порівняно із гіпохлоритною кислотою, ця кислота є більш слабким електролітом та має нижчу окиснювальну здатність. Її солі (*гіпойодити*) утворюються в процесі розчинення йоду в лугах на холоді:



Йодатна кислота HIО_3 – це безбарвна кристалічна речовина, легко розчинна у воді. Одержують її окисненням твердого йоду концентрованою нітратною кислотою. HIО_3 є сильним електролітом; солі цієї кислоти (*йодати*) виявляють сильні окисні властивості, особливо за умов нагрівання. Термічне розкладання йодатної кислоти утворює йод(V) оксид та воду:

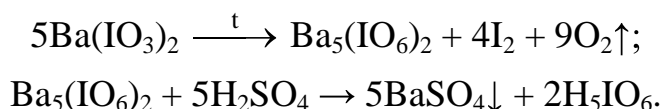


Йод(V) оксид I_2O_5 виявляє сильні окисні властивості, у зв'язку із чим його застосовують, для виявлення чадного газу в повітрі:



Йодна кислота HIО_4 є більш слабким електролітом порівняно з перхлоратною кислотою, але як окисник вона сильніша за HClO_4 . Її солі добре розчинні у воді.

Перйодатна кислота H_5IO_6 – це п'ятиосновна кислота середньої сили. Її одержують із барій йодату за умов термічним розкладанням барій йодату з подальшою обробкою утвореного продукту сульфатною кислотою:



Вона може утворювати солі в *орто*-формі (наприклад Ag_5IO_6) та в *мета*-формі (AgIO_4). Перйодатну кислоту та її похідні використовують в органічній та аналітичній хімії як сильні окисники.

Сполуки Йоду застосовують у виробництві лікарських препаратів, лаків та фарб у хімічному аналізі, а також у кінофотопромисловості.

12.3. Біологічна роль Йоду

Як і більшість життєво важливих елементів, Йод у природі здійснює свій кругообіг особливим чином. При цьому значні кількості цього елемента містяться у Світовому океані (до $5 \cdot 10^{-5}$ г/л морської води); у прісних водах концентрація Йоду становить близько 5 мкг/л. Оскільки переважна більшість сполук Йоду є добре розчинними у воді, він легко вилугується із магматичних порід і виноситься в моря та океани. Також у морську воду Йод потрапляє з суходолу разом із талим снігом, дощем, вітром та водними потоками. У морській воді Йод знаходиться переважно у формі йодидів, які легко окиснюються під впливом сонячного світла та перетворюються на елементарний йод. Морська вода, випаровуючись, піднімає в атмосферу леткі сполуки Йоду, розчинені в ній. При цьому значні кількості Йоду переносяться вітрами на континенти. Таким чином, щорічно близько 400 тис. тон Йоду випаровується з поверхні моря. Найбільше цього елемента накопичується в мулових водах.

Із атмосфери Йод повертається у ґрунт разом з дощовою водою, що містить від 1,8 до 8,5 мкг/л цього мікроелемента. Він легко поглинається органічними речовинами ґрунтів та морських мулів. У процесі ущільнення цих речовин та утворення осадових гірських порід відбувається частковий перехід сполук Йоду в підземні ґрунтові води. Йод також потрапляє й у живі організми, які його концентрують, але після відмирання повертаються у ґрунт, звідки цей елемент може знову вимиватися, потрапляти до океану та випаровуватися. Таким чином, цикл Йоду виглядає цілком замкнутим.

Зазвичай вміст Йоду у ґрунтах змінюється від 5 до 40 мг/кг, хоча інколи зустрічаються райони із підвищеним вмістом цього елемента, де його кількість може досягати 80–135 мг/кг. Середній вміст Йоду у ґрунтах становить $3 \cdot 10^{-4}$ %, що дещо більше, ніж у материнських породах, з яких вони утворилися. Добре відомо, що вміст Йоду у ґрунтах залежить від тонкої фракції з розміром часток до 0,01 мм, збагаченої органічними речовинами. Тому найбагатшими на Йод є саме чорноземи, а найбіднішими – підзолисті та піщані ґрунти. Інтенсивне зволоження чи промивання ґрунтів опадами, особливо в гірських районах, призводить до поступового вимивання Йоду з ґрунту.

Практично на всій території України відзначається нестача Йоду у ґрунтах. Одним з головних заходів, що забезпечує підвищення вмісту цього елемента, є застосування добрив, які містять Йод. При цьому звичайні мінеральні добрива підлягають йодуванню за рахунок внесення калій йодиду, що дозволяє збільшити вміст цього мікроелемента, наприклад у багаторічних травах майже вдвічі. Присутність Йоду у ґрунтах є основним чинником забезпечення ним організму людини та тварин. Уміст Йоду у ґрунтах залежить від типу ґрунту, його механічного складу, рН ґрунтового середовища, температури, вологості та інших факторів.

Йод є достатньо поширеним за своїм вмістом у рослинах. Так, деякі морські водорості (фукус, ламінарія та філофора) накопичують до 1 % Йоду за масою. Його концентрація в таких водоростях інколи перевищує вміст цього елемента в морській воді до 30 тис. разів. І хоча Йод не можна вважати цілком необхідним для вищих рослин, його наявність є достатньо важливою для стимуляції росту коренів. Йод у рослинах покращує вуглеводний обмін, сприяє підвищенню вмісту аскорбінової кислоти, а у водних культурах стимулює утворення вільних амінокислот. Він бере участь у фотосинтезі та диханні, а також знищує деякі грибки, віруси та бактерії. Йод є необхідним для цвітіння та зав'язування плодів.

Найкраще реагують на внесення Йоду квіткові культури, полуниця, картопля, томати, баклажани, огірки, буряк, цибуля, капуста, кукурудза, соняшник, трави та зелень. Зазвичай бракує Йоду на ділянках з торф'яними та підзолистими ґрунтами. Найбільше Йоду міститься саме у чорноземах. Основними ознаками йодного голодування рослин є погане зав'язування плодів, загнивання зав'язей, недостатня яскравість кольору томатів та перцю, низький вміст крохмалю у плодах, блідість та недостатня розвиненість вегетативної маси, уповільненість росту та формування плодів і насіння, зниження стійкості до грибкових захворювань (рис. 12.3). На прикладі рослин також чітко простежується факт антагонізму таких життєво важливих елементів, як Йод та Хлор. Вміст останнього під впливом Йоду зазвичай знижується, що знаходить практичне застосування при виведенні солестійких форм рослин, оскільки ця якість підвищується саме під впливом Йоду.



Рис. 12.3. Ознаки нестачі Йоду в рослин

Уміст Йоду в рослинах змінюється від тисячних часток міліграма до 10 мг/кг на 1 кг сухої маси. Рослини мають певні закономірності у плані накопичення Йоду. Наприклад, гриби та м'ясисті овочі містять Йоду більше, ніж інші рослини суходолу. Серед систематичних груп з підвищеним вмістом та більшою інтенсивністю накопичення Йоду особливо виділяються осокові, мохи та лишайники. У вологолюбних рослин відзначається підвищений вміст та здатність до накопичення Йоду в надземній частині порівняно із кореневою системою. Це пояснюється тим, що ворсиста поверхня листя рослин наче "збирає" на собі Йод, тому атмосфера є одним із найважливіших джерел надходження Йоду до рослинних організмів.

Тварини також здатні до накопичення мікроелементів. У випадку Йоду організмами-концентраторами виступають переважно морські гідробіонти із загальним умістом від 0,1 до 15,0 мг Йоду на 100 г сухої речовини. У наземних тварин кількість цього елемента є значно меншою і становить лише 0,043 мг на 100 г сухої речовини. Йод бере активну участь у утворенні гормонів щитовидної залози, зокрема **тироксину**, який регулює швидкість обміну речовин у організмі. Одним з основних факторів, що впливає на кількість виділеного гормону, є достатній рівень забезпеченості організму Йодом. В умовах його дефіциту може спостерігатися зниження активності щитовидної залози із розвитком гіпотиреозу, який було виявлено у собак. Йодна недостатність викликає погіршення стану волосяного покриву (шерсті), може спостерігатися зниження здатності до розмноження. Необхідно зазначити, що тварини є дуже чутливими як до надлишку, так і до нестачі Йоду в організмі.

Йод – це мікроелемент, який необхідний людині протягом усього життя, а його нестача може призводити до серйозних наслідків. Чи отримує наш організм потрібну порцію Йоду щодня? Це залежить у першу чергу від особливостей харчування. Щоб знизити ризик йододефіциту, для приготування щоденних страв треба замінити звичайну кухонну сіль на йодовану, а також споживати більше риби (минтай, хек, тріску) та морепродуктів (мідії), морську капусту (ламінарію), овочі (картоплю, редис, часник, буряк, томати, баклажани, спаржу, зелену цибулю, щавель, шпинат), фрукти (банани, апельсини, лимони, дині, хурму), яйця, молоко, яловичину та волоські горіхи (рис. 12.4).

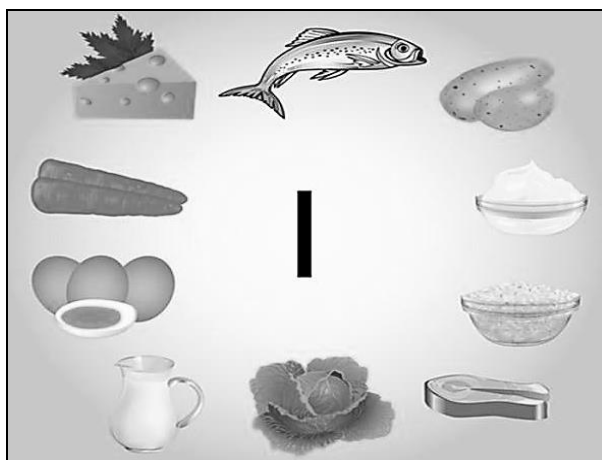


Рис. 12.4. Йод у продуктах харчування

Головними наслідками, до яких може призвести нестача Йоду в організмі людини, є постійне відчуття втоми, слабкість, депресія, збільшення щитовидної залози (зоб), затримка росту та інтелектуального розвитку дітей, зниження розумової активності дорослих, порушення обмінних процесів, загроза переривання вагітності, рак щитовидної залози, погіршення пам'яті та слуху, підвищення рівня холестерину, сухість шкіри та втрата її еластичності, порушення роботи кишківника, відчуття холоду, різке зменшення чи збільшення маси тіла, набряки, а також випадіння волосся.

Запитання для самоконтролю

1. Назвіть хімічні елементи, які належать до родини галогенів. Як змінюється їх хімічна активність у межах підгрупи?
2. Наведіть повну та скорочену електронну конфігурацію атома Йоду. Поясніть принципові можливості для його переходу у збуджений стан.

3. До складу яких мінералів входить Йод? Порівняйте його розповсюдженість у природі із Хлором. Який із цих двох елементів є більш розсіяним?
4. Наведіть альтернативні шляхи одержання йоду в лабораторії та промисловості. Якими сировинними джерелами для цього треба скористатися?
5. У чому полягає сутність явища сублімації? Якими є фізичні властивості йоду як простої речовини виходячи з його здатності до випаровування?
6. Складіть рівняння електролітичної дисоціації галогеноводневих кислот. Яка із них є найсильнішим електролітом? Відповідь поясніть.
7. Як змінюються окисно-відновні властивості атома Йоду з поступовим збільшенням його ступеня окиснення?
8. Охарактеризуйте біологічну роль Йоду в рослинних організмах. У який спосіб та з якою метою здійснюють йодування мінеральних добрив?
9. Які захворювання можуть виникати у тварин за умов йодної недостатності? Якими є головні засоби для здійснення їх профілактики?
10. Наведіть приклади харчових продуктів, які є основними джерелами Йоду для організму людини.

Тестові завдання

1. Електронну формулу атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

має хімічний елемент:

(A) F; (C) Br;

(B) Cl; (D) I.

2. Неметалічні властивості елементів у ряді $I \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F$:

(A) не змінюються; (C) послаблюються;

(B) посилюються; (D) змінюються періодично.

3. У вузлах кристалічних ґраток йоду містяться:

(A) іони; (C) молекули;

(B) атоми; (D) все вищезазначене.

4. Взаємодія калій йодиду з аргентум нітратом є реакцією:

- (A) приєднання; (C) заміщення;
(B) обміну; (D) розкладу.

5. Йодид-аніони можна визначити у водному розчині за допомогою реагенту:

- (A) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; (C) Na_2CO_3 ;
(B) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (D) AgNO_3 .

6. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами натрій йодиду та аргентум нітрату становлять:

- (A) 7 та 4; (C) 9 та 4;
(B) 7 та 3; (D) 9 та 3.

7. Коефіцієнт перед формулою відновника у рівнянні реакції

$\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

- (A) 2; (C) 4;
(B) 3; (D) 5.

8. Серед наведених нижче хімічних елементів мікроелементом є:

- (A) Натрій; (C) Сульфур;
(B) Хлор; (D) Йод.

9. Типовим симптомом дефіциту Йоду в організмі людини є:

- (A) уповільнення росту; (C) зоб;
(B) злякисна анемія; (D) карієс зубів.

10. Хімічними елементами, що входять до складу гемоглобіну крові та гормону щитовидної залози – тироксину, є:

- (A) Кальцій та Фосфор; (C) Натрій та Хлор;
(B) Ферум та Йод; (D) Цинк та Флуор.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Електронні конфігурації зовнішніх оболонок нейтральних атомів

№ з/п	Елемент	Електронна конфігурація	№ з/п	Елемент	Електронна конфігурація
1	2	3	4	5	6
1	H	1s ¹	39	Y	(Kr)4d ¹ 5s ²
2	He	1s ²	40	Zr	(Kr)4d ² 5s ²
3	Li	(He)2s ¹	41	Nb	(Kr)4d ⁴ 5s ¹
4	Be	(He)2s ²	42	Mo	(Kr)4d ⁵ 5s ¹
5	B	(He)2s ² 2p ¹	43	Tc	(Kr)4d ⁵ 5s ²
6	C	(He)2s ² 2p ²	44	Ru	(Kr)4d ⁷ 5s ¹
7	N	(He)2s ² 2p ³	45	Rh	(Kr)4d ⁸ 5s ¹
8	O	(He)2s ² 2p ⁴	46	Pd	(Kr)4d ¹⁰ 5s ⁰
9	F	(He)2s ² 2p ⁵	47	Ag	(Kr)4d ¹⁰ 5s ¹
10	Ne	(He)2s ² 2p ⁶	48	Cd	(Ag ⁺)5s ²
11	Na	(Ne)3s ¹	49	In	(Ag ⁺)5s ² 5p ¹
12	Mg	(Ne)3s ²	50	Sn	(Ag ⁺)5s ² 5p ²
13	Al	(Ne)3s ² 3p ¹	51	Sb	(Ag ⁺)5s ² 5p ³
14	Si	(Ne)3s ² 3p ²	52	Te	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁴
15	P	(Ne)3s ² 3p ³	53	I	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁵
16	S	(Ne)3s ² 3p ⁴	54	Xe	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁶
17	Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	55	Cs	(Xe)6s ¹
18	Ar	(Ne)3s ² 3p ⁶	56	Ba	(Xe)6s ²
19	K	(Ar)4s ¹	57	La	(Xe)5d ¹ 6s ²
20	Ca	(Ar)4s ²	58	Ce	(Xe)4f ² 6s ²
21	Sc	(Ar)3d ¹ 4s ²	59	Pr	(Xe)4f ³ 6s ²
22	Ti	(Ar)3d ² 4s ²	60	Nd	(Xe)4f ⁴ 6s ²
23	V	(Ar)3d ³ 4s ²	61	Pm	(Xe)4f ⁵ 6s ²
24	Cr	(Ar)3d ⁵ 4s ¹	62	Sm	(Xe)4f ⁶ 6s ²
25	Mn	(Ar)3d ⁵ 4s ²	63	Eu	(Xe)4f ⁷ 6s ²
26	Fe	(Ar)3d ⁶ 4s ²	64	Gd	(Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
27	Co	(Ar)3d ⁷ 4s ²	65	Tb	(Xe)4f ⁹ 6s ²
28	Ni	(Ar)3d ⁸ 4s ²	66	Dy	(Xe)4f ¹⁰ 6s ²
29	Cu	(Ar)3d ¹⁰ 4s ¹	67	Ho	(Xe)4f ¹¹ 6s ²
30	Zn	(Cu ⁺)4s ²	68	Er	(Xe)4f ¹² 6s ²
31	Ga	(Cu ⁺)4s ² 4p ¹	69	Tm	(Xe)4f ¹³ 6s ²
32	Ge	(Cu ⁺)4s ² 4p ²	70	Yb	(Xe)4f ¹⁴ 6s ²
33	As	(Cu ⁺)4s ² 4p ³	71	Lu	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
34	Se	(Cu ⁺)4s ² 4p ⁴	72	Hf	(Xe)4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
35	Br	(Cu ⁺)4s ² 4p ⁵	73	Ta	(Xe)4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
36	Kr	(Cu ⁺)4s ² 4p ⁶	74	W	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
37	Rb	(Kr)5s ¹	75	Re	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
38	Sr	(Kr)5s ²	76	Os	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²

Продовження Додатка 1

1	2	3	4	5	6
77	Ir	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	90	Th	(Rn)6d ² 7s ²
78	Pt	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	91	Pa	(Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²
79	Au	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	92	U	(Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²
80	Hg	(Au ⁺)6s ²	93	Np	(Rn)5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
81	Tl	(Au ⁺)6s ² 6p ¹	94	Pu	(Rn)5f ⁵ 6d ¹ 7s ²
82	Pb	(Au ⁺)6s ² 6p ²	95	Am	(Rn)5f ⁶ 6d ¹ 7s ²
83	Bi	(Au ⁺)6s ² 6p ³	96	Cm	(Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
84	Po	(Au ⁺)6s ² 6p ⁴	97	Bk	(Rn)5f ⁸ 6d ¹ 7s ²
85	At	(Au ⁺)6s ² 6p ⁵	98	Cf	(Rn)5f ⁹ 6d ¹ 7s ²
86	Rn	(Au ⁺)6s ² 6p ⁶	99	Es	(Rn)5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²
87	Fr	(Rn)7s ¹	100	Fm	(Rn)5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²
88	Ra	(Rn)7s ²	101	Md	(Rn)5f ¹² 6d ¹ 7s ²
89	Ac	(Rn)6d ¹ 7s ²	102	No	(Rn)5f ¹³ 6d ¹ 7s ²

ДОДАТОК 2

**Розміри та властивості атомів хімічних елементів
(орбітальні радіуси, потенціали іонізації, спорідненості до електрона)**

Елемент	$r_0, \text{Å}$	I, eV	F, eV	Елемент	$r_0, \text{Å}$	I, eV	F, eV
1	2	3	4	5	6	7	8
H	0,529	13,60	0,754	V	1,401	6,74	1,0
He	0,291	24,59	-0,22	Cr	1,453	6,77	-1,0
Li	1,586	5,39	0,59	Mn	1,278	7,44	0,6
Be	1,040	9,32	0,38	Fe	1,227	7,89	–
B	0,776	8,29	0,30	Co	1,181	7,87	1,0
C	0,620	11,26	1,27	Ni	1,139	7,63	1,3
N	0,521	14,53	-0,21	Cu	1,191	7,72	1,23
O	0,450	13,62	1,47	Zn	1,065	9,39	0,1
F	0,396	17,42	3,45	Ga	1,254	5,99	0,4
Ne	0,354	21,56	-0,2	Ge	1,090	7,9	1,7
Na	1,713	5,14	0,3	As	0,982	9,82	1,04
Mg	1,279	7,64	-0,2	Se	0,918	9,75	1,02
Al	1,312	5,99	0,2	Br	0,851	11,84	3,37
Si	1,068	8,15	1,8	Kr	0,795	13,99	-0,4
P	0,919	10,49	0,8	Rb	2,287	4,18	0,6
S	0,810	10,36	2,08	Sr	1,836	5,69	-1,5
Cl	0,725	12,97	3,61	Y	1,693	6,22	-0,4
Ar	0,659	15,76	-0,37	Zr	1,593	6,84	0,4
K	2,162	4,34	0,3	Nb	1,589	6,98	1,1
Ca	1,690	6,11	-1,9	Mo	1,520	7,10	1,2
Sc	1,570	6,56	-0,7	Tc	1,391	7,28	1,0
Ti	1,477	6,82	0,6	Ru	1,410	7,37	1,4

Продовження Додатка 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Rh	1,364	7,46	1,6	W	1,360	7,98	0,5
Pd	0,567	8,34	1,0	Re	1,310	7,88	0,2
Ag	1,286	7,58	1,3	Os	1,266	8,5	1,4
Cd	1,184	8,99	-0,3	Ir	1,227	9,1	2,0
In	1,382	5,70	0,2	Pt	1,221	8,9	2,13
Sn	1,240	7,34	1,0	Au	1,187	9,23	2,13
Sb	1,140	8,64	0,9	Hg	1,126	10,44	-0,20
Te	1,111	9,01	2	Tl	1,319	6,11	0,5
I	1,044	10,44	3,08	Pb	1,215	7,42	1,0
Xe	0,986	12,13	-0,4	Bi	1,130	13,25	1,0
Cs	2,518	3,89	0,6	Po	1,212	8,43	1,3
Ba	2,060	5,21	-0,5	At	1,146	9,2	2,8
La	1,915	5,58	0,5	Rn	1,090	10,75	–
Ce	1,978	5,47	–	Fr	2,447	3,98	–
Pr	1,942	5,42	–	Ra	2,042	5,28	–
Nd	1,912	5,49	–	Ac	1,895	5,12	–
Pm	1,882	5,55	–	Th	1,788	6,08	–
Sm	1,854	5,63	–	Pa	1,804	5,89	–
Eu	1,826	5,66	–	U	1,775	6,12	–
Gd	1,713	6,16	–	Np	1,741	6,20	–
Tb	1,775	5,85	–	Pu	1,784	6,06	–
Dy	1,750	5,93	–	Am	1,757	5,99	–
Ho	1,727	6,02	–	Cm	1,657	6,09	–
Er	1,703	6,10	–	Bk	1,625	6,30	–
Tm	1,689	6,18	–	Cf	1,598	6,41	–
Yb	1,658	6,25	–	Es	1,578	6,52	–
Lu	1,553	5,42	–	Fm	1,557	6,64	–
Hf	1,476	7,5	-0,6	Md	1,527	6,74	–
Ta	1,413	7,89	0,2	No	1,581	0,84	–

ДОДАТОК 3

Електронегативності (ЕН) хімічних елементів за шкалою Л. Полінга

Елемент	ЕН	Елемент	ЕН	Елемент	ЕН	Елемент	ЕН
1	2	3	4	5	6	7	8
H	2,1	F	4,0	Cl	3,2	V(IV)	1,7
Li	1,0	Na	0,9	K	0,8	V(V)	1,9
Be	1,5	Mg	1,2	Ca	1,1	Cr(II)	1,5
B	2,0	Al	1,6	Sc	1,3	Cr(III)	1,6
C	2,6	Si	1,9	Ti(II)	1,4	Cr(VI)	2,4
N	3,0	P	2,2	Ti(III)	1,6	Mn(II)	1,4
O	3,1	S	2,6	V(III)	1,5	Mn(III)	1,5

Продовження Додатка 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Mn(IV)	2,1	Zr(IV)	1,5	I	2,6	Au	2,3
Mn(VII)	2,5	Nb	1,6	Cs	0,7	Hg	2,0
Fe(II)	1,8	Mo(IV)	1,7	Ba	0,9	Tl(I)	1,4
Fe(III)	1,9	Mo(VI)	2,3	La	1,1	Tl(III)	1,9
Co(II)	1,8	Tc(V)	1,9	Lu	1,2	Pb(II)	1,8
Ni(II)	1,8	Tc(VII)	2,3	Hf	1,4	Pb(IV)	2,1
Cu(I)	1,8	Ru(III)	2,0	Ta	1,5	Bi(III)	2,0
Cu(II)	2,0	Ru(IV)	2,1	W(IV)	1,6	Bi(V)	2,2
Zn	1,6	Rh	2,1	W(VI)	2,2	Po	2,2
Ga	1,7	Pd	2,1	Re(V)	1,9	At	2,3
Ge	2,0	Ag	1,9	Re(VII)	2,1	Fr	0,7
As	2,1	Cd	1,7	Os(III)	2,0	Ra	0,9
Se	2,5	In	1,8	Os(IV)	2,1	Ac	1,1
Br	3,0	Sn(II)	1,8	Os(VIII)	2,4	U(IV)	1,4
Rb	0,8	Sn(IV)	2,0	Ir	2,1	U(VI)	1,9
Sr	1,0	Sb(III)	1,9	Pt(II)	2,1		
Y	1,2	Sb(V)	2,2	Pt(IV)	2,2		
Zr(II)	1,3	Te	2,3	Pt(VI)	2,6		

ДОДАТОК 4

Атомні радіуси (в Å) за Дж. Слейтером

№ з/п	Елемент	r _a	№ з/п	Елемент	r _a	№ з/п	Елемент	r _a
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	H	0,25	21	Sc	1,60	39	Y	1,80
3	Li	1,45	22	Ti	1,40	40	Zr	1,55
4	Be	1,05	23	V	1,35	41	Nb	1,45
5	B	0,85	24	Cr	1,40	42	Mo	1,45
6	C	0,70	25	Mn	1,40	43	Tc	1,35
7	N	0,65	26	Fe	1,40	44	Ru	1,30
8	O	0,60	27	Co	1,35	45	Rh	1,35
9	F	0,50	28	Ni	1,35	46	Pd	1,40
11	Na	1,80	29	Cu	1,35	47	Ag	1,60
12	Mg	1,50	30	Zn	1,35	48	Cd	1,55
13	Al	1,25	31	Ga	1,30	49	In	1,55
14	Si	1,10	32	Ge	1,25	50	Sn	1,45
15	P	1,00	33	As	1,15	51	Sb	1,45
16	S	1,00	34	Se	1,15	52	Te	1,40
17	Cl	1,00	35	Br	1,15	53	I	1,40
19	K	2,20	37	Rb	2,35	55	Cs	2,60
20	Ca	1,80	38	Sr	2,00	56	Ba	2,15

Продовження Додатка 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
57	La	1,95	69	Tm	1,75	81	Tl	1,90
58	Ce	1,85	70	Yb	1,75	82	Pb	1,80
59	Pr	1,85	71	Lu	1,75	83	Bi	1,60
60	Nd	1,85	72	Hf	1,55	84	Po	1,90
61	Pm	1,85	73	Ta	1,45	88	Ra	2,15
62	Sm	1,85	74	W	1,35	89	Ac	1,95
63	Eu	1,85	75	Re	1,35	90	Th	1,80
64	Gd	1,80	76	Os	1,30	91	Pa	1,80
65	Tb	1,75	77	Ir	1,35	92	U	1,75
66	Dy	1,75	78	Pt	1,35	93	Np	1,75
67	Ho	1,75	79	Au	1,35	94	Pu	1,75
68	Er	1,75	80	Hg	1,50	95	Am	1,75

ДОДАТОК 5

Поширеність у природі деяких ізотопів за С.П. Кларком

АТОМНИЙ НОМЕР	СИМВОЛ	МАСОВЕ ЧИСЛО	ВІДНОСНА ПОШИРЕНІСТЬ, %	АТОМНИЙ НОМЕР	СИМВОЛ	МАСОВЕ ЧИСЛО	ВІДНОСНА ПОШИРЕНІСТЬ, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	H	1	99,99			40	0,01
		2	0,01			41	6,9
2	He	3	10^{-4} - 10^{-5}	20	Ca	40	97,0
		4	~100			42	0,6
6	C	12	98,9			43	0,1
		13	1,1			44	2,1
		14	10^{-10}			46	0,003
7	N	14	99,6			48	0,2
		15	0,4	37	Rb	85	77,2
8	O	16	~99,8			87	27,8
		17	0,04	38	Sr	84	0,5
		18	0,2			86	9,9
16	S	32	95,0			87	7,0
		33	0,8			88	82,6
		34	4,2	50	Sn	112	1,0
		36	0,02			114	0,6
18	Ar	36	0,3			115	0,3
		38	0,06			116	14,2
		40	99,6			117	7,6
19	K	39	93,1			118	24,0

Продовження Додатка 5

1	2	3	4	5	6	7	8
		119	8,6			207	21,5
		120	33,0			208	52,0
		122	4,7	90	Th	232	100,0
		124	6,0	92	U	234	0,006
82	Pb	204	1,4			235	0,72
		206	25,2			238	99,28

ДОДАТОК 6

Класифікація мінералів за їх хімічним складом

Клас	Мінерал	Формула
Самородні мінерали	Золото самородне	Au
Сульфіди та сульфосоли	Кіновар	HgS
Карбід	Муасаніт	SiC
Оксиди	Гематит	Fe ₂ O ₃
Гідроксиди	Брусит	Mg(OH) ₂
Галогеніди	Флюорит	CaF ₂
Карбонати	Кальцит	CaCO ₃
Нітрати	Калієва селітра	KNO ₃
Борати	Бура	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
Фосфати	Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl,OH,F)
Сульфати	Гіпс	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Хромати	Крокоїт	PbCrO ₄
Вольфрамати	Шееліт	CaWO ₄
Силікати	Альбіт	Na[AlSi ₃ O ₈]

ДОДАТОК 7

Кольори рисок деяких мінералів

Риска	Мінерали
<i>Мінерали з металічним блиском</i>	
Срібляста	Срібло самородне, миш'як самородний
Сіра	Платина самородна
Золотаво-жовта	Золото самородне
Червона	Самородна мідь
<i>Мінерали з неметалічним блиском</i>	
Сіра	Борніт, халькозин, галеніт, антимоніт, марказит, графіт
Коричнева	Сфалерит, рутил
Чорна	Магнетит
Червоно-бура	Гематит
Жовта	Сірка самородна
Зелена	Малахіт, віваніт
Синя	Азурит, лазурит
Пурпурна	Віваніт

Твердість деяких мінералів за шкалою Ф. Мооса

Мінерал	Характеристика	Твердість
Тальк	Легко дряпаються нігтем	1,0
Графіт		1,0–2,0
Галіт	Дряпаються нігтем	2,0–2,5
Мідь (самородна), золото, срібло		
Борніт, церусит	Дряпаються мідною монетою	3,0
Кальцит, целестин		3,0–3,5
Тетраедрит, халькопірит, сфалерит, родохрозит, доломіт		3,0–4,0
Платина	Дряпаються сталлю	4,0–4,5
Бірюза, геміморфіт, шееліт, вівіаніт, апатит		4,5–5,0
Гетит, лазурит, монацит		5,0–5,5
Уранініт, актиноліт, тремоліт, датоліт, опал		5,5–6,0
Ортоклаз, содаліт, діопсид, родоніт, олівін	Погано дряпають скло	6,0
Пірит, марказит, рутил		6,0–6,5
Каситерит, циркон, гематит, жадеїт, нефрит		6,5–7,0
Кварц, епідот, халцедон, сподумен, grosуляр	Легко дряпають скло	7,0
Піроп, спесартін, турмалін, альмандин		7,0–7,5
Фенакіт, берил, шпінель		7,5–8,0
Топаз, хризоберил		8,0–8,5
Корунд		9,0
Алмаз	Може бути подряпаний лише іншим алмазом	10,0

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. – 2005. – 360 с.
2. Левітін Є.Я., Ключєва Р.Г., Бризицька А.М. Загальна та неорганічна хімія. – Видання 2-е. Вінниця: “НОВА КНИГА”. – 2009. – 464 с.
3. Загальна та неорганічна хімія / О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич. Вінниця: “НОВА КНИГА”, 2003. – 544 с.
4. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студентів вищ. навч. закладів. – Київ; Ірпінь: ВТФ “Перун”, 1998. – 480 с.
5. Загальна хімія / В.В. Григор’єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич, О.А. Голуб – К. : Вища школа, 2009. – 471 с.
6. Левітін Є. Я., Ведерникова І. О., Коваль А. О., Криськів О. С. Біоактивність неорганічних сполук: навч. посібн. для аудит. та самост. роботи студентів / За ред. проф. Є. Я. Левітіна. – Х.: НФаУ, 2017. – 83 с.
7. Гомонай В.І., Мільович С.С. Біонеорганічна хімія. – Ужгород: “Патент”, 2006. – 200 с.
8. Хомченко Г.И., Цитович И.К. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1987. – 464 с.
9. Хухрянский В.Г., Циганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов. – К.: Высшая школа, 1990. – 208 с.
10. Ленский А. С. Биофизическая и бионеорганическая химия: Учебное пособие для вузов / А. С. Ленский, И. Ю. Белавин, С. Ю. Былинкин. – М.: Медицинское информационное агентство, 2008. – 416 с.
11. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.
12. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Перевод с английского. – М.: “Мир”, 1989. – 439 с.
13. <https://uk.wikipedia.org>
14. Павлишин В.І., Довгий С.О. Мінералогія: підруч. – К.: КНТ, 2008. – 536 с.
15. Стадник О.Г. Методичні рекомендації щодо користування навчальною колекцією “Мінерали та гірські породи”. – Х.: “Ранок”, 2007. – 32 с.
16. Стадник О.Г. Методичні рекомендації щодо користування навчальною колекцією “Корисні копалини”. – Х.: “Ранок”, 2007. – 32 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
РОЗДІЛ 1. НАТРІЙ	4
1.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	4
1.2. Одержання і властивості	5
1.3. Біологічна роль Натрію	10
Запитання для самоконтролю	13
Тестові завдання	13
РОЗДІЛ 2. КАЛІЙ	15
2.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	15
2.2. Одержання і властивості	16
2.3. Біологічна роль Калію	22
Запитання для самоконтролю	25
Тестові завдання	26
РОЗДІЛ 3. МАГНІЙ	28
3.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	28
3.2. Одержання і властивості	29
3.3. Біологічна роль Магнію	33
Запитання для самоконтролю	37
Тестові завдання	37
РОЗДІЛ 4. КАЛЬЦІЙ	39
4.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	39
4.2. Одержання і властивості	43
4.3. Біологічна роль Кальцію	47
Запитання для самоконтролю	54
Тестові завдання.	55
РОЗДІЛ 5. МАНГАН	57
5.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	57
5.2. Одержання і властивості.	58
5.3. Біологічна роль Мангану	70

Запитання для самоконтролю	73
Тестові завдання	74
РОЗДІЛ 6. ФЕРУМ	76
6.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	76
6.2. Одержання і властивості	78
6.3. Біологічна роль Феруму	87
Запитання для самоконтролю	92
Тестові завдання	93
РОЗДІЛ 7. КОБАЛЬТ	95
7.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	95
7.2. Одержання і властивості	97
7.3. Біологічна роль Кобальту	103
Запитання для самоконтролю	106
Тестові завдання	107
РОЗДІЛ 8. КУПРУМ	109
8.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	109
8.2. Одержання і властивості	111
8.3. Біологічна роль Купруму	121
Запитання для самоконтролю	126
Тестові завдання	127
РОЗДІЛ 9. ЦИНК	129
9.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	129
9.2. Одержання і властивості	131
9.3. Біологічна роль Цинку	137
Запитання для самоконтролю	142
Тестові завдання	142
РОЗДІЛ 10. МОЛІБДЕН	144
10.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	144
10.2. Одержання і властивості	146
10.3. Біологічна роль Молібдену	151

Запитання для самоконтролю	155
Тестові завдання	155
РОЗДІЛ 11. ХЛОР	157
11.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	157
11.2. Одержання і властивості	159
11.3. Біологічна роль Хлору	166
Запитання для самоконтролю	170
Тестові завдання.	170
РОЗДІЛ 12. ЙОД	172
12.1. Загальна характеристика. Природні сполуки.	172
12.2. Одержання і властивості	174
12.3. Біологічна роль Йоду	178
Запитання для самоконтролю	181
Тестові завдання	182
ДОДАТКИ	184
ДОДАТОК 1. Електронні конфігурації зовнішніх оболонок нейтральних атомів	185
ДОДАТОК 2. Розміри та властивості атомів хімічних елементів (орбітальні радіуси, потенціали іонізації, спорідненості до електрона)	186
ДОДАТОК 3. Електронегативності (ЕН) хімічних елементів за шкалою Л. Полінга.	187
ДОДАТОК 4. Атомні радіуси (в Å) за Дж. Слейтером	188
ДОДАТОК 5. Поширеність у природі деяких ізотопів за С.П. Кларком	189
ДОДАТОК 6. Класифікація мінералів за їх хімічним складом	190
ДОДАТОК 7. Кольори рисок деяких мінералів	190
ДОДАТОК 8. Твердість деяких мінералів за шкалою Ф. Мооса	191
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	192

ЧИГВІНЦЕВА Ольга Павлівна
ТОКАР Андрій Володимирович
РУЛА Ірина Володимирівна

**ХІМІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ.
ЧАСТИНА І. БІОМЕТАЛИ І БІОНЕМЕТАЛИ**

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Редактор С.Г. Пустовгорова
Комп'ютерний набір і верстка О.П. Чигвінцева

Підписано до друку 30.06.2020. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний
Умовн. друк. арк. 7,81. Обл.-вид. арк. 11,4. Зам. № 932.
Наклад 100 прим.

Видавець «ФОП Середняк Т.К.», 49000, Дніпро, 18, а/с 1212
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 4379 від 02.08.2012.

Ідентифікатор видавця в системі ISBN 7822
49000, Дніпро, 18, а/с 1212
тел. (096)-308-00-38, (056)-798-04-00
E-mail: 7980400@gmail.com

Віддруковано на базі поліграфічно-видавничого центру «Адверта»
49000, Дніпро, Короленко 3 / 308
тел. (066)-55-312-55, (056)-798-22-47
E-mail: arbuz.in.ua@gmail.com
www. arbuz.in.ua