

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

PGS. NGUYỄN ĐỨC VẬN

HOÁ HỌC VÔ CƠ

TẬP 2

(CÁC KIM LOẠI ĐIỂN HÌNH)

(In lần thứ ba)

*Dùng cho sinh viên các trường đại học, cao đẳng và
giáo viên trung học chuyên ngành Hóa*



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT HÀ NỘI

Lời nói đầu

"HÓA HỌC VÔ CƠ"- Tập 2 (Các kim loại điển hình) đã được biên soạn theo chương trình Hóa học Vô cơ - Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, dựa trên cơ sở các bài giảng mà tác giả đã giảng dạy trong nhiều năm cho sinh viên Khoa Hóa học tại Trường Đại học Sư phạm và Nội.

Nội dung cuốn sách đã đề cập đến một số kiến thức cơ bản về kim loại ; về trạng thái thiên nhiên, về phương pháp điều chế, tính chất lý, hóa học của các đơn chất và hợp chất của các kim loại điển hình, đồng thời cũng là nội dung thường được giảng dạy trong chương trình Hóa học Vô cơ ở các Trường Đại học và một phần ở Trường Trung học phổ thông Những kim loại còn lại không đề cập đến trong sách, tác giả sẽ trình bày trong tập 3 "Các kim loại chuyển tiếp".

Vì vậy nội dung sách không chỉ được sử dụng cho sinh viên ngành Hóa học - Trường Đại học Sư phạm, mà còn hỗ trợ cho giáo viên môn Hóa học ở các Trường Trung học phổ thông làm tài liệu tham khảo trong quá trình giảng dạy. Ngoài ra còn có thể giúp ích cho sinh viên học môn Hóa học Vô cơ ở các Trường Đại học khác và ở các Trường Cao đẳng.

Chắc chắn rằng cuốn sách không tránh khỏi thiếu sót, tác giả xin trân trọng cảm ơn những nhỡn xét đóng góp của bạn đọc.

Tác giả

CHƯƠNG 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ KIM LOẠI

1. 1. Sự phân bố kim loại trong thiên nhiên. Vị trí kim loại trong bảng tuần hoàn

(1) Một trong những đặc tính quan trọng của các nguyên tố hóa học là tính phổ biến trong thiên nhiên. Hầu hết các kim loại đều có trong thành phần vỏ quả đất, có trong nước đại dương, trong cơ thể sống với mức độ nhiều ít khác nhau.

• Trong vỏ quả đất (phần thạch quyển) các kim loại Al, Na, Fe, Ca, Mg, K, Ti, Mn và một số phi kim khác... là những nguyên tố có độ phổ biến lớn nhất. Trong bảng 1 dưới đây là thành phần phần trăm về số nguyên tử và phần trăm về khối lượng của các nguyên tố đó:

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố có độ phổ biến cao trong thạch quyển

Nguyên tố	% nguyên tử	% khối lượng	Nguyên tố	% nguyên tử	% khối lượng
O	58	47,20	H	3,0	(0.15)
Si	20	27,60	Al	6,6	8,80
Na	2,4	2,64	Fe	2,0	5,10
Ca	2,0	3,60	Mg	2,0	2,10
K	1,4	2,60	Ti	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$
C	$(1,5 \cdot 10^{-1})$	$(1 \cdot 10^{-1})$	P	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Mn	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	N	$(2,5 \cdot 10^{-2})$	$(1 \cdot 10^{-2})$
S	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$			

• Trong nước đại dương, các kim loại có hàm lượng cao nhất là Na, Mg, K, Ca ứng với thành phần như sau:

Na : chiếm 1,0354% (khối lượng); 10,354 mg/l.

Mg : chiếm 0,1297% (khối lượng); 1,297mg/l.

K : chiếm 0,0388% (khối lượng); 387,5 mg/l.

Ca : chiếm 0,0408% (khối lượng); 408,0 mg/l.

• Những kim loại chiếm thành phần cao trong các cơ thể sống, có thành phần phần trăm về khối lượng như sau :

Ca : $5 \cdot 10^{-1}\%$

K : $3 \cdot 10^{-1}\%$

Mg : $4 \cdot 10^{-2}\%$

Na : $2 \cdot 10^{-2}\%$

Fe: $1 \cdot 10^{-2}\%$

Al: $5 \cdot 10^{-3}\%$

Ba : $3 \cdot 10^{-3}\%$

Sr: $2 \cdot 10^{-3}\%$

Mn: $1 \cdot 10^{-3}\%$

Zn: $5 \cdot 10^{-4}\%$

Cu: $2 \cdot 10^{-4}\%$

(2) Hầu hết các nguyên tố hóa học là kim loại, chiếm hơn 80% tổng số nguyên tố. Trong bảng tuần hoàn các kim loại được xếp phần bên trái và phía dưới của bảng và có thể coi Be, Al, Ge, Sr, Po là nguyên tố giới hạn. Còn phần bên phải phía trên của bảng là các nguyên tố phi kim và giới hạn là B, Si, As và Te. Vậy giữa kim loại và phi kim có một ranh giới gần đúng là đường thẳng nằm

giữa hai dãy nguyên tố nêu trên. Các nguyên tố giới hạn nằm cạnh đường ranh giới đó được xem là các nguyên tố bán kim.

Tóm lại, các nguyên tố chuyển tiếp, các nguyên tố nhóm Ia và IIA, các nguyên tố nặng nhóm IIIA, IVA, VA đều là kim loại.

Bảng 2. Vị trí của kim loại, bán kim loại và phi kim loại trong bảng tuần hoàn

1 H							2 He	
3 Li	4 Be	5 B		6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	13 Al		14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 - 30 Sc - Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 - 48 Y - Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 - 80 La - Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra							

(3) Xét về cấu trúc lớp vỏ electron thì hầu hết các kim loại có từ 1 đến 3 electron ở lớp vỏ ngoài cùng:

Các kim loại nhóm Ia và IIA có số electron lớp vỏ ngoài cùng là ns^{1-2} (n là số thứ tự chu kỳ). Ví dụ với Na ($3s^1$); Ca ($4s^2$).

- Các kim loại từ nhóm IIIA đến VIIA có số electron lớp vỏ ngoài cùng là $ns^2 np^{1-5}$. Ví dụ Al ($3s^2 3p^1$); At ($6s^2 6p^5$)

- Trong chu kỳ 4, sau khi xây dựng xong lớp $4s$, các nguyên tố từ ô 21 ở nhóm IIIB (Sc) đến ô 30 ở nhóm IIB (Zn) hợp thành dãy kim loại chuyển tiếp thứ nhất, có cấu hình electron ngoài cùng là $3d^{1-10} 4s^{1-2}$. Ví dụ :



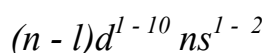
Trong dãy này có hai sai lệch là Cr có cấu hình $3d^5 4s^1$ không phải là $3d^4 4s^2$; ở Cu có cấu hình $3d^{10} 4s^1$ không phải là $3d^9 4s^2$. Hiện tượng sai lệch đó là do sự khác nhau rất ít về năng lượng các phân mức năng lượng $(n-1)d$ và ns ở các nguyên tố chuyển tiếp gây ra.

- Trong chu kỳ 5, có 10 kim loại chuyển tiếp từ ô 39 ở nhóm IIIB (Y) đến ô 48 ở nhóm IIB (Cd) có cấu hình ở lớp ngoài cùng là $4d^{1-10} 5s^{1-2}$. Ví dụ

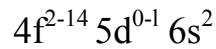


Những sự sai lệch về cấu hình electron trong chu kỳ này cũng có một nguồn gốc như trên.

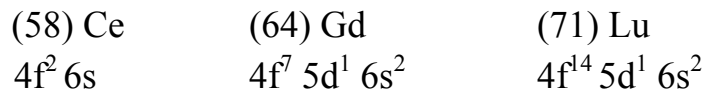
Như vậy, cấu hình electron của các kim loại thuộc hai dãy chuyển tiếp trên có dạng chung là:



• Trong chu kỳ 6, ngoài 10 kim loại họ *d* có cấu hình như trên, còn có 14 nguyên tố kim loại họ *f* từ ô 58 (Ce) đến ô 71 (Lu). Dây nguyên tố này không ứng với dây nguyên tố nào ở các chu kỳ trên, được gọi là các nguyên tố (kim loại) đất hiếm hay còn gọi là các nguyên tố họ lantan (lantanoit). Lớp vỏ electron các lớp ngoài cùng là :



Ví dụ:

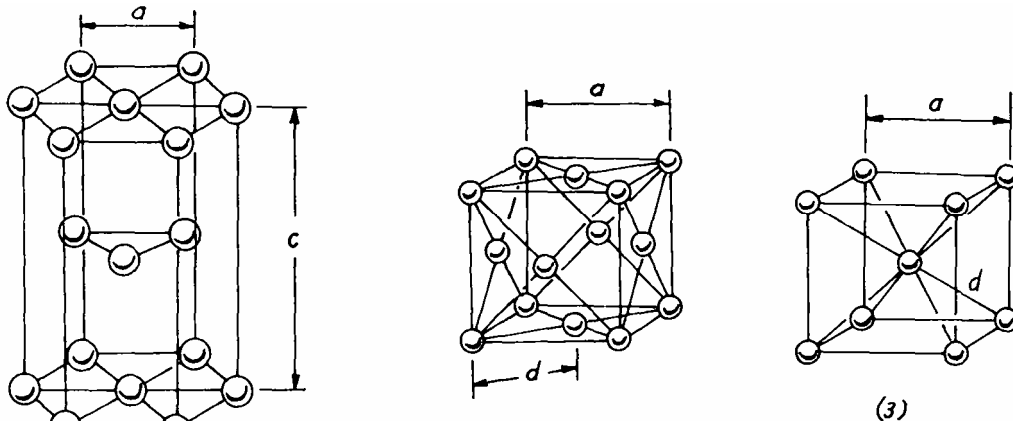


Những sai lệch trong dãy này là do sự khác nhau rất ít về năng lượng của các phân mức $(n - 1)d$ và ns ; $(n - 2)f$ và $(n - 1)d$ gây ra.

Trong chu kỳ 7, có 14 nguyên tố kim loại thuộc họ *f* từ ô 90 (Th) đến ô 103(Lr) cũng có lớp vỏ tương tự.

1.2. Cấu trúc tinh thể của kim loại

• Ở trạng thái rắn, hầu hết các kim loại đều kết tinh theo ba dạng mạng tinh thể chính là: mạng lục phương (lp), mạng lập phương tâm diện (lptd) và mạng lập phương tâm khối (lpth).



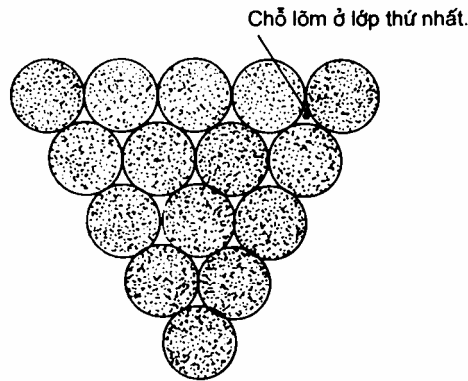
Hình 1. Ba dạng mạng tinh thể của kim loại :

- (1) mạng lục phương; (2) mạng lập phương tâm diện;
 (3) mạng lập phương tâm khối.

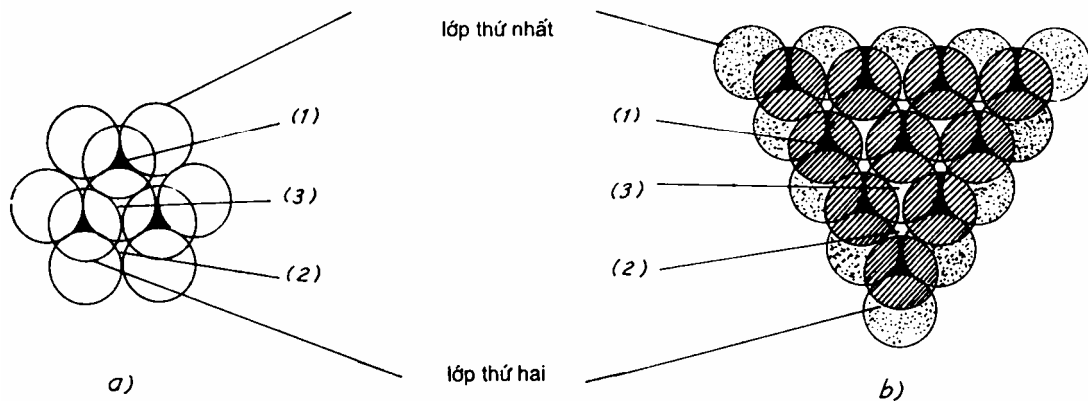
Một số kim loại kết tinh mạng hỗn hợp ; một số kim loại tùy theo nhiệt độ mà có dạng khác nhau. Ví dụ coban kết tinh theo mạng hỗn hợp lục phương và lập phương; scandi ở 250C tinh thể có mạng lập phương tâm diện, nhưng ở nhiệt độ cao lại có mạng lục phương (hình 1). Trong các kiểu mạng tinh thể, các nguyên tử của cùng kim loại được xem là những hạt cầu có kích thước như nhau và xếp đặc sít vào nhau thành từng lớp, mỗi hạt cầu được bao quanh bởi 6 hạt khác, và nếu nối tâm của các hạt cầu đó bằng các đoạn thẳng sẽ được những hình tam giác đều dính sát hình này với hình kia (hình 2).

Nếu xếp một lớp hạt cầu thứ hai lên lớp thứ nhất, để cho cách xếp đặc khít nhất các hạt cầu lớp thứ hai phải xếp vào chỗ lõm của lớp thứ nhất, lúc đó một

phần số chỗ lõm này được che khuất (1) số chỗ lõm còn lại không bị che khuất (2) bởi lớp thứ hai (hình 3).



Hình 2. Cách sắp xếp lớp hạt cầu thứ nhất.

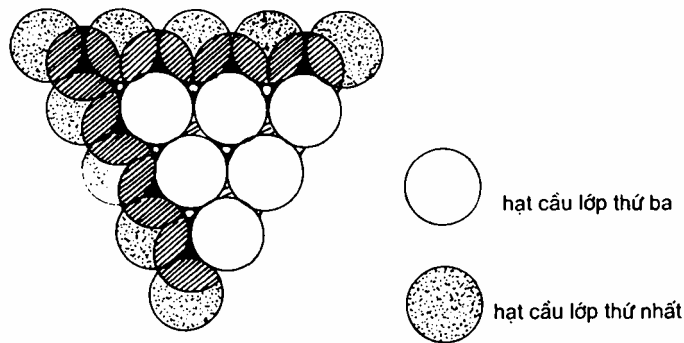


Hình 3. Cách xếp lớp hạt cầu thứ hai lên lớp thứ nhất:.

- (1) lõm đã bị che bởi lớp thứ hai ;
- (2) lõm chưa bị che bởi lớp thứ hai;
- (3) lõm của lớp thứ hai.

• Khi xếp lớp thứ ba lên lớp thứ hai xảy ra theo hai cách khác nhau.

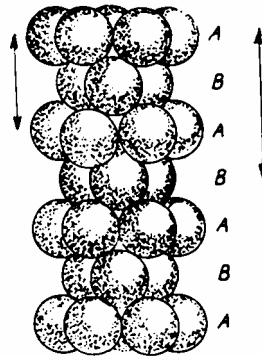
Cách thứ nhất : Xếp các hạt cầu lớp thứ ba vào các lõm (3) của lớp thứ hai, lúc đó các hạt cầu lớp thứ ba ở đúng trên các hạt cầu của lớp thứ nhất và hạt cầu lớp thứ tư ở đúng trên lớp thứ hai (hình 4).



Hình 4. Cách xếp lớp hạt cầu thứ ba lên lớp thứ hai.

• Như vậy, lớp thứ nhất và lớp thứ ba tương ứng với nhau và được kí hiệu là

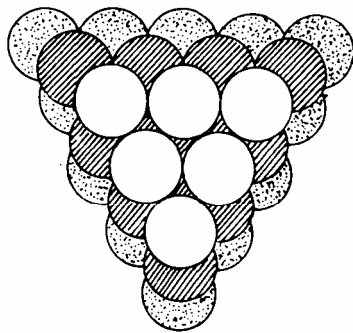
ABA. Nếu tiếp tục chồng thêm, lớp thứ hai tương ứng lớp thứ tư, lớp thứ ba tương ứng lớp thứ sáu... và được dãy ABABAB. Cách sắp xếp này tạo ra mạng tinh thể lục phương.



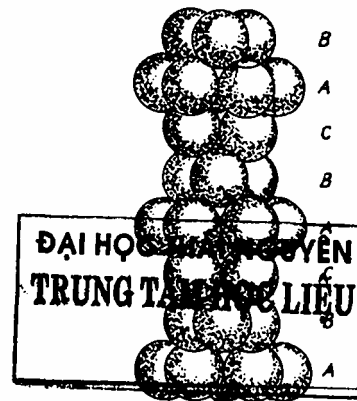
Hình 5 . Cách sắp xếp lục phương.

Trong mạng lục phương (hình 1 và hình 5) các hạt cầu chiếm 74% thể tích của kim loại, mỗi nguyên tử kim loại được bao quanh bởi 12 nguyên tử kim loại khác (6 nguyên tử ở cùng lớp, 3 nguyên tử ở lớp trên và 3 nguyên tử ở lớp dưới), vì vậy trong tinh thể mạng lục phương, nguyên tử kim loại có số phối trí là 12.

• Cách thứ hai : các hạt cầu lớp thứ ba xếp vào các lõm của lớp thứ hai, che khuất các lõm(2) (hình 3), lúc đó lớp này không tương ứng với hai lớp trước và cách sắp xếp đó được kí hiệu là ABC, nghĩa là hạt cầu lớp thứ ba không ở đúng trên lớp thứ nhất (hình 6).

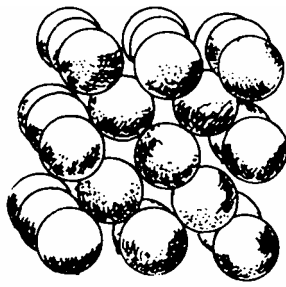


Hình 6. Xếp lớp hạt cầu thứ ba lên lớp thứ hai.



Hình 7 . Cách sắp xếp lập phương tâm diện

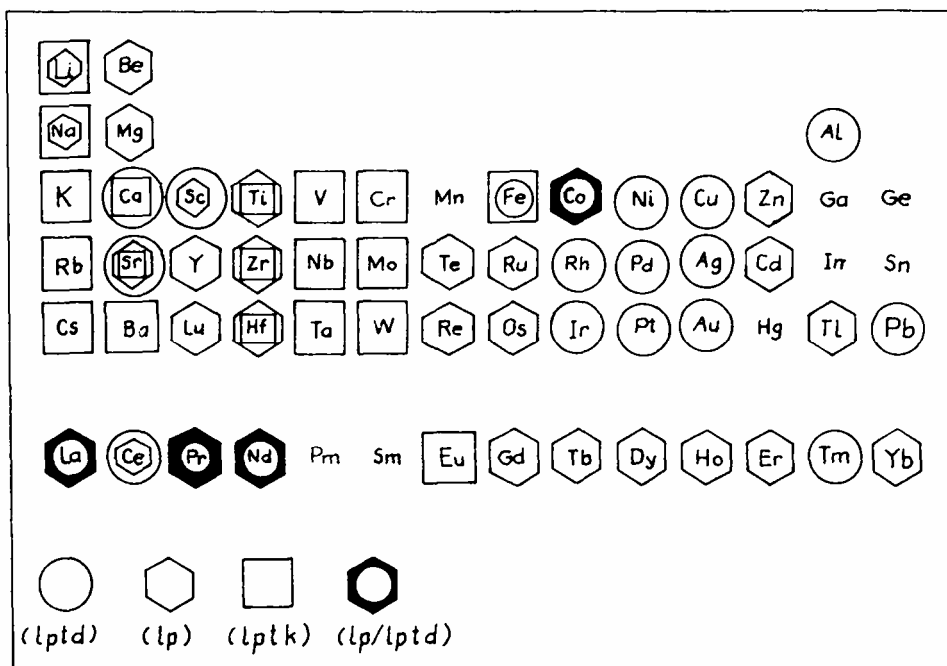
Khi thêm lớp thứ tư, thứ năm... hạt cầu lớp thứ tư chồng đúng trên hạt cầu lớp thứ nhất, thứ năm trên lớp thứ hai...(hình 7) và tạo ra dãy ABCABC... cách sắp xếp này tạo ra mạng lập phương tâm diện, các hạt cầu chiếm 74% thể tích của kim loại. Cũng như trong mạng lục phương, trong mạng này mỗi nguyên tử kim loại cũng được bao quanh bởi 12 nguyên tử kim loại khác, nên nguyên tử kim loại có số phối trí là 12.



Hình 8. Cách sắp xếp kiểu lập phương tâm khối.

• Cũng cách sắp xếp như trên nhưng khi mỗi nguyên tử kim loại chỉ có 8 nguyên tử nằm gần nhất (thay cho 12 nguyên tử) mặc dù ở đây còn có 6 nguyên tử của lớp tiếp theo nhưng khoảng cách lớn hơn 15%. Cách sắp xếp này chỉ bằng 92% mật độ có thể có của cách sắp xếp lục phương và lập phương tâm diện, nghĩa là thể tích của kim loại chỉ chiếm 68% thể tích kim loại tạo ra mạng **lập phương tâm khối**. Số phối trí của kim loại trong mạng này là 8.

• Sự phân bố ba dạng mạng tinh thể của các kim loại trong bảng tuần hoàn được dẫn ra ở hình 9.



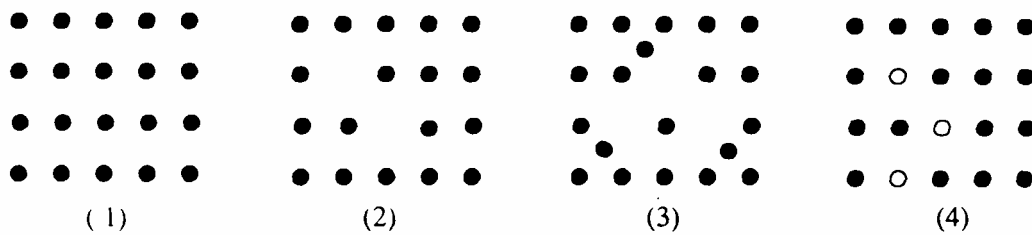
Hình 9. Các kiểu cấu trúc mạng tinh thể của các kim loại trong bảng tuần hoàn. (lptd : lập phương tâm diện: lp: lục phương: lptk: lập phương tâm khối : một số kí hiệu lồng vào nhau thì kí hiệu to nhất là dạng cấu trúc bền ở 250C : kí hiệu lp/lptd là cấu trúc dạng hỗn hợp).

Nói chung, đa số kim loại khi kết tinh đều theo mạng lục phương và mạng lập phương tâm diện với số phối trí là 12; các cấu trúc đó của kim loại đều khác một ít so với cấu trúc tinh thể lý tưởng; đặc biệt là cấu trúc lục phương.

Nói cách khác, sự phân bố các nguyên tử kim loại hoàn toàn đúng theo kiểu mạng lưới không gian như đã nêu trên, lặp lại một cách tuần hoàn chặt chẽ theo

ba chiều trong toàn bộ tinh thể, chỉ có thể xảy ra trong trường hợp lý tưởng, khi mà điều kiện kết tinh không gây ra sự biến đổi nào trong cấu tạo của nó. Thực tế, đa số trường hợp, do sự hình thành tinh thể luôn luôn diễn ra trong những điều kiện làm cho hình dạng bên ngoài của tinh thể bị biến đổi, hoặc đã làm cho cấu trúc bên trong của tinh thể có sự sai lệch nào đó về sự phân bố hình học hoặc thành phần của tiểu phân. Có thể có những trường hợp sau:

Mạng tinh thể có thể thiếu một số nguyên tử kim loại ở nút nào của mạng [gọi là mạng khuyết Sôtky (Schottky)] cũng có thể có những nguyên tử kim loại nằm ở khoảng giữa các nút nào đó 1 [gọi là mạng khuyết Phorenken (Frenkel)]; ngoài ra cũng có thể nút bị thay thế bởi một nguyên tử kim loại khác (hình 10).



Hình 10. Một số điểm khuyết của mạng lưới :

(1) mạng lý tưởng;

(2) mạng khuyết Sôtky ;

(3) mạng khuyết Phorenken;

(4) nút thay thế.

1.3. Thành phần và cấu trúc tinh thể của hợp kim

(1) Hợp kim là vật liệu có tính chất của kim loại mà thành phần gồm một kim loại cơ bản và một kim loại khác hoặc một phi kim nào đó. Ví dụ : loại hợp kim thép không gỉ có thành phần 80,6% Fe, 18% Cr, 1% Ni và 0,4% C; hợp kim Wood có 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd...

Dựa vào thành phần và cấu trúc của tinh thể người ta chia hợp kim thành các loại là hợp kim dung dịch, hợp kim dị thể và hợp chất giữa các kim loại (các metalit).

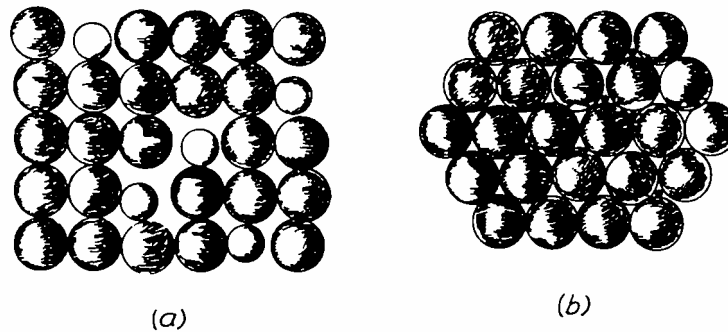
(2) • Hợp kim dung dịch hay còn gọi là dung dịch rắn là một hỗn hợp đồng thể mà các cấu tử phân bố đồng đều như khi nóng chảy. Nguyên tử chất tan có thể chiếm vị trí của kim loại dung môi (nút của mạng lưới) hình thành mạng tinh thể hỗn tạp kiểu thay thế, hoặc có thể xâm nhập khoảng giữa các nút của mạng lưới hình thành mạng tinh thể hỗn tạp kiểu xâm nhập.

• Hợp kim kiểu thay thế được hình thành khi hai nguyên tử kim loại có bán kính tương tự nhau và có bản chất liên kết hóa học giống nhau. Ví dụ Ag và Au đều có bán kính nguyên tử là 1,44 Å ; Cu và Ni có bán kính tương ứng là 1,24 Å và 1,28 Å đều có thể tạo ra hợp kim có mạng tinh thể dạng thay thế (hình 11a).

Khi hai kim loại có bán kính khác nhau vào khoảng 15% thì độ hòa tan của kim loại này trong kim loại kia sẽ bị hạn chế. Trong kiểu hợp kim này các cấu tử thâm nhập có bán kính cộng hóa trị bé hơn nhiều so với bán kính của nguyên tử dung môi. Điển hình cho loại cấu tử xâm nhập này là các phi kim. Ví dụ, cacbon

có bán kính cộng hóa trị là $0,77 \text{ \AA}$ có thể xâm nhập vào mạng tinh thể của sắt có bán kính là $1,27 \text{ \AA}$, tạo thành thép cacbon. Thép cacbon có mạng tinh thể hỗn tạp kiểu xâm nhập làm cho hợp kim cứng hơn, bền hơn và dẻo hơn (hình 11b).

(3) Trong các hợp kim dị thể các cấu tử đều không phân tán đồng đều. Chẳng hạn trong quá trình luyện thép tạo ra hỗn hợp peclit có chứa hai pha riêng biệt là Fe - α và xementit Fe_3C trộn lẫn mật thiết vào nhau và hợp chất ostenit là hỗn hợp gồm Fe - \sim và Fe_3C . Các hỗn hợp đó đều là hợp kim dị thể.



Hình 11. Mạng tinh thể hợp kim :

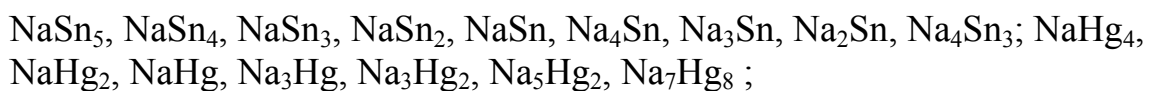
(a) mạng tinh thể hỗn tạp kiểu thay thế;

(b) mạng tinh thể hỗn tạp kiểu xâm nhập .

(4) • Bên cạnh các loại hợp kim trên, một số kim loại có khả năng tương tác với nhau, hình thành tinh thể hợp kim kiểu hợp chất giữa các kim loại. Thành phần và cấu trúc của loại hợp kim này có thể xác định bằng cách dựa vào nồng độ electron trong mạng tinh thể. Như đã biết, nồng độ electron trong hợp kim có mạng lập phương tâm khối là 1,5 ; còn trong mạng lục phương là 1,75. Chẳng hạn, hai kim loại Cu và Zn khi tạo ra hợp kim mạng lập phương tâm khối thì có thành phần đơn giản là CuZn , còn nếu tạo ra mạng lục phương thì có thành phần là Cu_3Zn , vì Cu có một electron hóa trị (s^1), còn Zn có 2 electron hóa trị (s^2).

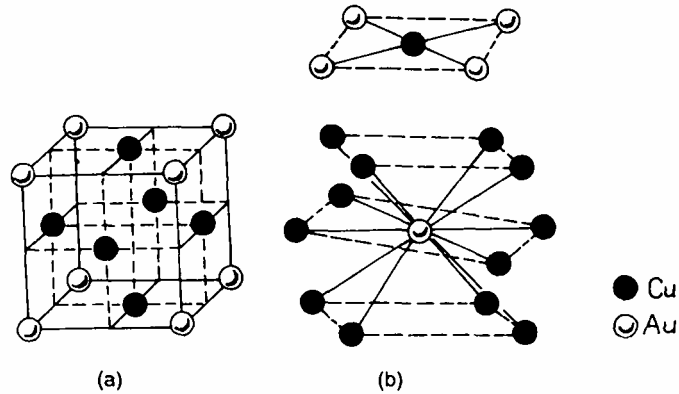
Bằng cách đó có thể cho thấy các metalit AgZn , AgMg , Cu_3Al , Cu_5Zn đều có cấu trúc lập phương tâm khối ; còn các hợp kim Ag_5Al_3 , $\text{Ag}_{13}\text{Sb}_3$, Cd_3Li , Cu_3Si đều có cấu trúc lục phương.

• Tuy nhiên trong đa số các metalit đặc biệt là các kim loại d có phân phức tạp hơn, do đó thành phần và cấu trúc của chúng không thể áp dụng qui tắc trên mà được xác định bằng phương pháp thực nghiệm. Chẳng hạn trong mạng tinh thể của Cu và Au, các nguyên tử Au chiếm đỉnh của hình lập phương, còn các nguyên tử Cu lại phân bố ở tâm của mặt giới hạn; mỗi nguyên tử Au được phối trí bởi 12 nguyên tử Cu, còn một nguyên tử Cu được phối trí bởi 4 nguyên tử Au, do đó công thức đơn giản của hợp chất tạo thành là Cu_3Au (hình 12). Thành phần của các hợp chất giữa các kim loại phần lớn không phù hợp rõ rệt với hóa trị của nguyên tố, vì mỗi cặp nguyên tố tạo thành không phải một mà một số hợp chất giữa kim loại. Thí dụ Na tạo nên với Sn và Hg các hợp chất sau:



trong số đó chỉ có Na_2Sn và Na_4Sn là phù hợp với hóa trị bình thường của

nguyên tố.



Hình 12. Cấu trúc tinh thể của Cu_3Au :
a) mạng tinh thể của Cu_3Au ;
b) sự phối trí của các nguyên tử trong tinh thể Cu_3Au .

Người ta cũng đã nhận thấy rằng một số kim loại khi nóng chảy tạo ra hỗn hợp đồng nhất, nhưng khi kết tinh lại tạo ra hỗn hợp tinh thể riêng biệt của từng kim loại, như hợp kim Sn và Pb.

Một số kim loại ở trạng thái lỏng hầu như không tan vào nhau như các cặp :

Ag - Fe

Fe - Pb

Cd - Al

Na - Al

Al - Ti

K - Mg

K - Al

Ag - Cr

Thông thường thì những kim loại nóng chảy chỉ trộn lẫn vào nhau một phần và trong các trường hợp đó, người ta cũng đã thấy kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao hòa tan kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp dễ hơn so với trường hợp ngược lại.

1. 4. Liên kết kim loại

(1) • Như đã nêu trên, cấu trúc kim loại là cấu trúc đặc trưng cho kim loại ở trạng thái rắn (và lỏng). Bản chất liên kết hóa học trong kim loại liên quan đến hai tính chất cơ bản là tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt và ở điều kiện thường là chất kết tinh có số phối trí cao.

• Từ các tính chất đó, dẫn đến kết luận rằng trong tinh thể của kim loại phải có một phần electron có khả năng di chuyển trong toàn khối kim loại. Trong tinh thể kim loại, các nguyên tử kim loại lại rất giống nhau, nên không thể hình thành kiểu liên kết hóa học như trong hợp chất ion! Mặt khác, cũng không thể hình thành kiểu liên kết như trong hợp chất cộng hóa trị, vì số electron hóa trị của nguyên tử kim loại không đủ để tạo nên liên kết hai electron với các nguyên tử phối trí!

(2) • Lý thuyết đầu tiên để giải thích các tính chất của kim loại là thuyết "khí electron".

Theo thuyết này thì trong tinh thể kim loại có một phần electron đồng thời liên kết với nhiều nhân, những electron này đã tách ra từ các nguyên tử kim loại, di chuyển từ nguyên tử trung hòa này đến nguyên tử đã bị ion hóa khác, mà không thuộc về một nguyên tử nhất định nào. Khi không có tác dụng của điện trường

ngoài, những electron này chuyển động hỗn loạn trong khối kim loại theo mọi phương hướng tự như chuyển động nhiệt của các phân tử khí trong một thể tích nào đó (vì vậy gọi là thuyết khí electron!).

- Vậy những electron nào đã tham gia vào đám khí electron?. Đó là những electron dễ dàng rời bỏ nguyên tử kim loại nhất, tức là các electron hóa trị. Tuy nhiên không nhất thiết là tất cả các electron hóa trị đều tham gia vào đám khí electron, thông thường thì số electron tự do này bằng số nguyên tử kim loại. Trong quá trình chuyển động các electron ít va chạm vào nhau vì kích thước bé, nhưng không ngừng va chạm vào các nguyên tử đã ion hóa.

- Có thể hình dung rằng trong tinh thể kim loại, các nguyên tử không ở trạng thái trung hòa vĩnh cửu, mà ở trạng thái ion hóa thường xuyên đổi mới, quá trình biến đổi đó thường xuyên xảy ra, nên trong tinh thể kim loại luôn luôn có một số electron có tính di động cao, lúc nào cũng có những nguyên tử kim loại dễ bị ion hóa, và ở chỗ này hay chỗ kia trong mạng tinh thể đó có một số ở trạng thái trung hòa. Chính nhờ có tương tác giữa đám khí electron với các ion, đã gây ra liên kết kim loại, bảo đảm tính bền vững của mạng tinh thể.

Khi có tác dụng của điện trường ngoài, đám khí electron chuyển động theo một chiều, hiệu ứng này gây ra dòng điện kim loại. Trong chuyển động đó, các electron va chạm mạnh vào các ion kim loại, nên một phần động năng đã chuyển thành nhiệt gây ra hiệu ứng Joule của dòng điện. Khi nhiệt độ tăng, chuyển động nhiệt của electron và ion kim loại được tăng cường, làm rối loạn chiều chuyển dịch của electron, kết quả độ dẫn điện giảm tức là điện trở tăng.

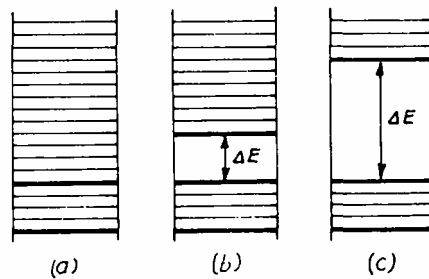
Thuyết khí electron cũng giải thích được tại sao kim loại dẫn điện tốt, đồng thời cũng dẫn nhiệt tốt. Các electron tự do trong kim loại tham gia vào chuyển động nhiệt, và nhờ có tính di động lớn, nên dễ dàng san bằng nhiệt, ở chỗ nóng chúng chuyển động mạnh, có động năng lớn và khi đến chỗ lạnh hơn, thì qua va chạm với các ion kim loại, sẽ nhường bớt động năng và bằng cách đó sẽ tải nhiệt từ chỗ nóng đến chỗ lạnh.

(3) • Mặc dù thuyết khí electron đã giải thích định tính được nhiều tính chất của kim loại, nhưng lại gặp khó khăn lớn nhất là không thể giải thích được giá trị thực nghiệm về nhiệt dung nguyên tử của kim loại là xấp xỉ 6 cal/ mol. Giá trị thực nghiệm đó chỉ được giải thích bằng cách loại bỏ dao động của các electron "tự do" trong mạng tinh thể mà chỉ kể đến những dao động của nguyên tử và ion trong mạng, như vậy các electron "tự do" - xem như các phân tử khí - không có vai trò gây ra nhiệt dung của kim loại, điều đó mâu thuẫn với thuyết "khí electron".

- Mâu thuẫn đó đã được giải quyết trên cơ sở của thuyết Mo áp dụng cho hệ chứa một số lớn nguyên tử, nghĩa là coi kim loại như một hệ nhiều nhân mà trạng thái của electron trong hệ đó giống như trạng thái của electron trong phân tử. Thuyết Mo coi một mẫu kim loại là một phân tử. tại mắt của mạng lưới có các ion kim loại. còn các đám mây electron của các electron hóa trị bao quanh các ion kim loại và liên kết với chúng, nghĩa là các electron hóa trị ở trong "trường chung" của tất cả các ion kim loại.

• Như đã biết, theo thuyết Mo thì khi hai nguyên tử tương tác với nhau sẽ có sự xen phủ các obitan phân tử liên kết và phản liên kết, lúc đó mỗi mức năng lượng nguyên tử sẽ tách ra thành hai mức năng lượng phân tử. Nếu hệ có bốn nguyên tử thì mỗi mức năng lượng nguyên tử sẽ tách ra thành bốn, nghĩa là hình thành bốn obitan phân tử. Số nguyên tử trong hệ càng lớn thì số Mo càng lớn và mỗi Mo ứng với một trạng thái năng lượng xác định. Như vậy trong tinh thể có N nguyên tử sẽ tạo nên N obitan phân tử. Vì N rất lớn (ví dụ 1 cm^3 tinh thể kim loại có khoảng $10^{22} - 10^{23}$ nguyên tử) nên N mức năng lượng rất gần nhau tạo ra vùng năng lượng. Sự khác nhau về năng lượng của các trạng thái electron trong giới hạn của vùng chỉ khoảng 10^{-22} eV, nên có thể coi sự biến thiên năng lượng của electron trong vùng là liên tục.

Các obitan của vùng năng lượng cũng xem như là các obitan nguyên tử trong phân tử, và cũng tuân theo nguyên lý Pauli, là mỗi obitan cũng chỉ chứa hai electron, và sự điền electron vào các obitan đó cũng tuân theo đúng trật tự mức năng lượng từ thấp đến cao. Như vậy số electron cực đại trong vùng sinh ra do sự xen phủ các obitan nguyên tử s, p, d, f sẽ là $2N$ (vùng s), $6N$ (vùng d) và $14N$ (vùng f).



Hình 13. Vùng hóa trị và vùng dẫn trong kim loại (a), trong chất bán dẫn (b) và trong chất điện môi (c).

Trong trường hợp kim loại, những vùng năng lượng gần nhau có thể tiếp giáp với nhau hoặc cách xa nhau. Vùng năng lượng chứa các electron gây ra liên kết hóa học gọi là vùng hóa trị. Vùng tự do có mức năng lượng cao hơn, phân bố phía trên vùng hóa trị gọi là vùng dẫn. Phụ thuộc vào cấu trúc và mạng tinh thể mà hai vùng đó có thể xen phủ vào nhau hoặc không xen phủ vào nhau, nghĩa là cách nhau một khoảng năng lượng ΔE nào đó, khoảng cách này gọi là vùng cấm. Trong tinh thể kim loại xảy ra sự xen phủ của hai vùng hóa trị và vùng dẫn, trong chất bán dẫn vùng cấm có ΔE vào khoảng 0,1 - 3 eV, còn trong chất điện môi, ΔE vào khoảng lớn hơn 3 eV.

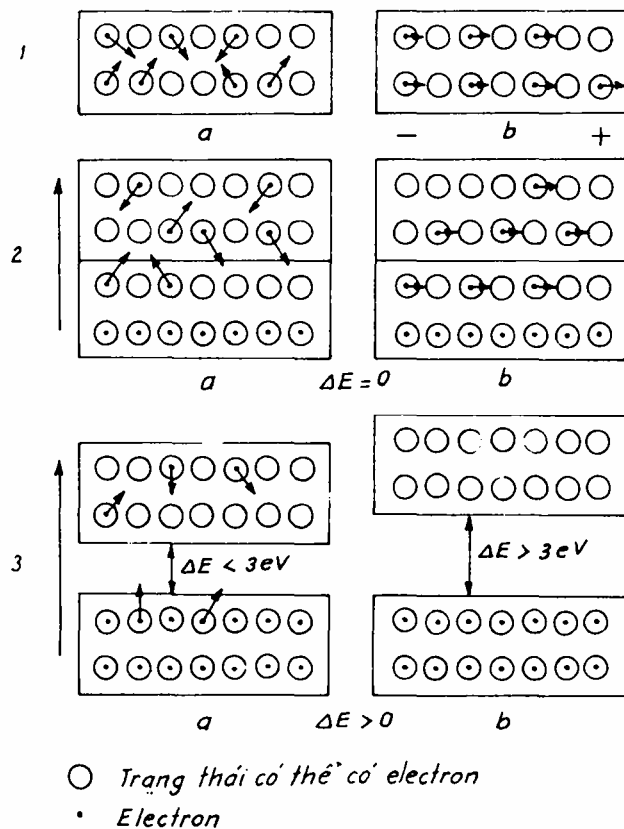
(4) Vậy thuyết vùng năng lượng đã giải thích các tính chất đặc trưng của kim loại như thế nào?

Nói chung, các tính chất vật lý đặc trưng của kim loại đều gây ra bởi các electron ở vùng hóa trị. Số electron xếp trong vùng hóa trị phụ thuộc vào số electron hóa trị của nguyên tử. Nếu nguyên tử có một electron ns thì vùng năng lượng s chỉ mới được xếp một nửa số electron tối đa; nếu nguyên tử có hai

electron ns thì vùng năng lượng s đã xếp đủ số electron; còn nếu tất cả các mức năng lượng trong một vùng đều đã bị electron chiếm hết, thì các electron

đó không thể chuyển động tự do trong vùng mà chỉ có thể chuyển động giới hạn trong phạm vi các obitan phân tử của chúng (hình 14 -3).

Nếu trong vùng năng lượng còn có những obitan phân tử còn trống (chưa bị electron chiếm hoàn toàn) thì những electron nào có năng lượng gần nhất với năng lượng của obitan đó sẽ chuyển tới chiếm các obitan này, còn các vị trí cũ của các electron đã di chuyển sẽ được các electron khác tới thay thế ; nhờ vậy electron có thể chuyển động hỗn loạn trong vùng năng lượng không bị chiếm hoàn toàn này (hình 14 - 1a). Khi các electron đó bị kích thích (ví dụ tác động của điện trường ngoài) sẽ chuyển động theo phương của trường ngoài và phát sinh ra dòng điện (hình 14 - 1b). Các kim loại nhóm IA, IB và các kim loại chuyển tiếp có lớp vỏ



Hình 14. Sơ đồ các vùng năng lượng và vùng cấm trong chất có mạng lưới kim loại:

1. vùng dẫn;
2. vùng năng lượng bị chiếm nhiều nhất khi $\sim XE = 0$:
 - a) khi không có đến trường : bí khi có điện trường.
(vùng bị chiếm và vùng dẫn tiếp giáp nhau);
3. vùng năng lượng bị chiếm hoàn toàn khi $\sim XE > 0$:
 - a) chất bán dẫn : b) chất cách điện.
(vùng bị chiếm và vùng dẫn cách nhau một khoảng $\sim XE$).

Ki hiệu.

☞ Chiều chuyển dịch hỗn loạn của electron.

☞ Chiều chuyển dịch có hướng của electron.

(11 - 1)d chưa xếp đủ số electron (là những kim loại mà trong mạng tinh thể có vùng năng lượng chưa bị chiếm hoàn toàn) đều là những chất dẫn điện điển hình.

Trong trường hợp mà vùng hóa trị đã bị electron chiếm hoàn toàn nhưng lại tiếp giáp với vùng trống chưa bị chiếm, dưới tác dụng của trường ngoài các electron sẽ chuyển động lên vùng trống sẽ làm cho vùng bị chiếm hoàn toàn thành vùng dẫn điện (hình 14 - 2a, 2b). Các kim loại nhóm IIA, IIB - thuộc trường hợp này - cũng đều là chất dẫn điện điển hình.

1 5. Tính chất lý học của kim loại

Những tính chất lý học của kim loại như trạng thái, màu sắc, vẻ sáng, tính dẻo, tính cứng, khối lượng riêng, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, tính dẫn điện, dẫn nhiệt... đều phụ thuộc vào mạng tinh thể và vào bản chất liên kết trong kim loại, vì vậy muốn so sánh tính chất vật lý giữa các kim loại với nhau chỉ có thể so sánh các kim loại trong cùng kiểu mạng lưới (hình 9). Dưới đây chỉ nêu lên những nét tổng quát về các tính chất đã nêu trên.

(1) ở điều kiện thường tất cả các kim loại đều ở trạng thái rắn, trừ thủy ngân ở trạng thái lỏng và cũng vì do hiện tượng chậm đông nên xezit ($T_{nc} = + 280C$) và gali ($T_{nc} = + 300C$) cũng thường ở trạng thái lỏng.

Ở trạng thái tự do đa số kim loại đều có màu trắng bạc, một số kim loại có màu đặc trưng chủ yếu là các kim loại chuyển tiếp, chẳng hạn Cu - màu đỏ, Au - màu vàng, Bi - màu đỏ nhạt, Pb - màu trắng xanh. Một số kim loại ở dạng tấm và dạng phân tán (bột, vụn) có màu sắc khác nhau. Thí dụ Cu tấm có màu đỏ, nhưng Cu bột có màu đỏ gạch ; Pb tấm có màu trắng xanh nhưng bột lại có màu xám... Trong thực tế, màu sắc của một số kim loại có thay đổi ít nhiều do sự hình thành các oxit trên bề mặt của kim loại.

(2) Tinh thể kim loại tạo nên bởi các nguyên tử có số electron hóa trị ít hơn số obitan hóa trị, nên liên kết trong kim loại có tính biến vị mạnh, và do đặc điểm đó mà mạng tinh thể của kim loại có thể bị biến dạng dưới tác dụng của lực cơ học, nhưng liên kết đó không bị phá hủy, các lớp nguyên tử trong mạng dễ dàng trượt lên nhau gây ra tính dẻo, dễ rèn, dễ dát mỏng, dễ kéo sợi của kim loại. Vàng là kim loại dẻo nhất!

(3) Phụ thuộc vào mạng tinh thể, vào bán kính của nguyên tử (tức là khoảng cách giữa các nguyên tử lân cận) các kim loại có độ cứng khác nhau. Trong các kim loại thì cứng nhất là crom (Cr), và mềm nhất là xezit (Cs).

Bảng 3 nêu lên các giá trị về độ cứng của các kim loại theo *thang độ cứng thập phân* còn gọi là *thang độ cứng khoáng vật*.

Theo thang này độ cứng của một chất được xác định bằng phản lực khi rạch lên chất đó nên cũng còn gọi là *thang độ cứng theo phương pháp rạch* và lấy độ cứng của đá hoạt thạch ($3MgO \cdot H_2O \cdot 4SiO_2$) làm đơn vị. Những kim loại

có độ cứng dưới 2 có thể rạch được bằng móng tay, có độ cứng dưới 5 có thể rạch được bằng dao thường và có độ cứng dưới 7 rạch được bằng dũa.

Từ bảng 3 ta thấy crom có độ cứng gấp 8,5 lần độ cứng của đá hoạt thạch hay chỉ bằng 85% độ cứng của kim cương.

Đại cương kim loại

4) Khối lượng riêng của các kim loại cũng phụ thuộc vào mạng tinh thể và khối lượng nguyên tử của kim loại, biến đổi trong khoảng rộng từ 0,5 g/cm³ ở lại đến 22,6 g/cm³ ở osimi. Bảng 3. Độ cứng của kim loại theo thang khoáng vật (phương pháp rạch)(1)

Cr	8,5	Ti	6	Zr	5,0	Al	2,75	Cd	2	Ba	1,25
W	7,5	Mn	6	Pd	4,75	Mg	2,5	Ca	1,75	Tl	1,0
Re	7,0	Nb	6	Fe	4,0	Zn	2,5	Ga	1,5	Li	0,6
Os	7,0	Rh	6	Ni	4,0	Ag	2,5	Sr	1,5	K	0,5
Ir	6,5	Be	5,5	Pt	3,5	La	2,5	Sn	1,5	Na	0,4
Ta	6,5	Mo	5,5	Cu	3,0	Ce	2,5	Hg	1,5	Rb	0,3
Ru	6,5	Hf	5,5	Sb	3,0	Au	2,5	Pb	1,5	Cs	0,2
Ge	6,0	Co	5,0	Th	3,0	Bi	2,25				

(1) (đá hoạt thạch tức bột trực = 1 : kim cương ~ 10: than chì = 0.5).

Những kim loại có khối lượng riêng $D < 5 \text{ g/cm}^3$ được gọi là kim loại nhẹ và $D > 5 \text{ g/cm}^3$ được gọi là kim loại nặng.

Khối lượng riêng của các kim loại nêu trong bảng 4.

Bảng 4. Khối lượng riêng của các kim loại (g/cm³)

Os	22,6	Ta	16,6	Pb	11,3	Cd	8,7	Zn	7,1	As	5,7	Be	1,8
Ir	22,5	Hg	13,6	Ag	10,5	Nb	8,6	Ce	6,9	Ge	5,4	Mg	1,7
Pt	21,5	Rh	12,4	Mo	10,3	Fe	7,9	Sb	6,6	Ti	4,5	Ca	1,6
Re	20,9	Ru	12,2	Bi	9,8	Mn	7,4	Zr	6,5	Ba	3,5	Rb	1,5
Au	19,3	Pd	12,0	Cu	9,0	In	7,3	La	6,2	Al	2,7	Na	1,0
W	19,3	Tl	11,9	Co	8,9	Sn	7,3	V	6,0	Sr	2,6	K	0,9
U	18,3	Th	11,5	Ni	8,9	Cr	7,2	Ga	5,9	Cs	1,9	Li	0,5

(5) ~ Nhiệt độ nóng chảy của kim loại phụ thuộc vào mạng tinh thể và lực tương tác giữa các tiểu phân trong mạng. Nhiều kim loại, khi chuyển sang trạng thái nóng chảy, lực tương tác đó vẫn còn tồn tại, nên nhiệt độ nóng chảy của chúng không cao; nhưng cũng có nhiều kim loại lại có nhiệt độ nóng chảy rất cao, vì liên kết kim loại trong các mạng tinh thể của các kim loại đó lại rất bền vững.

Các kim loại chuyển tiếp có nhiệt độ nóng chảy cao hơn vì các electron d đã tham gia vào liên kết kim loại, bền hơn so với electron s và p .

Trong các kim loại chuyển tiếp thì kim loại ở giữa mỗi dãy có nhiệt độ nóng chảy cao nhất. vì các nguyên tử này có nhiều obitan hóa trị nhất đã đủ nửa số electron.

Các kim loại không chuyển tiếp có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn vì bán kính nguyên tử lớn hơn, do đó liên kết kim loại yếu hơn.

Trong các nhóm A - thí dụ nhóm kim loại kiềm - nhiệt độ nóng chảy giảm từ Li đến Cs,

vì liên kết trong kim loại kiềm là liên kết yếu ; khi bán kính nguyên tử tăng, liên kết đó lại càng yếu

Giá trị về nhiệt độ nóng chảy của kim loại nêu trong bảng 5.

Bảng 5. Nhiệt độ nóng chảy của kim loại (T_{nc}, 0C)

w	3410	Nb	2415	V	1735	Mn	1250	La	826	Zn	449	In	156
Re	3170	Hf	2230	Ti	1725	U	1133	As	814	Pb	327	Na	98
Ta	3000	Rh	1966	Pd	1555	Cu	1083	Sr	770	Cd	321	K	63
Os	2700	Zr	1900	Fe	1539	Au	1063	Ba	704	TI	303	Rb	39
Mo	2625	Cr	1800	Co	1495	Ag	961	Al	660	Bi	271	Ga	30
Ru	2500	Th	1800	Ni	1455	Ge	959	Mg	651	Sn	232	Cs	28
Tr	2450	Pt	1744	Re	1284	Ca	851	Sb	631	Li	186	Hg	-39

(6) • Nhiệt độ sôi của các kim loại phụ thuộc vào liên kết kim loại và bán kính của nguyên tử Trong quá trình đun sôi kim loại, đòi hỏi phải cắt đứt được liên kết giữa các tiểu phân, do đó nhiệt độ sôi thường cao hơn nhiều so với nhiệt độ nóng chảy.

• Nói chung, các kim loại chuyển tiếp có nhiệt độ sôi cao hơn các kim loại không chuyển tiếp. Cũng như nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của các kim loại ở giữa dãy có nhiệt độ sôi cao hơn, vì lý do như đã nêu ở trường hợp nhiệt độ nóng chảy.

• Trong các kim loại kiềm, nhiệt độ sôi giảm xuống theo chiều tăng của điện tích hạt nhân do lực liên kết kim loại giảm xuống khi bán kính nguyên tử tăng.

Với gần có nhiệt độ nóng chảy thấp, nhưng nhiệt độ sôi lại cao hơn nhiều, vì liên kết kim loại mạnh trong gali lỏng không tăng lên nhiều khi chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn. Hơn nữa, mạng lưới tinh thể của gali không phải hình thành bằng các nguyên tử như các kim loại khác mà bằng các phân tử hai nguyên tử ($d = 2,44 \text{ \AA}$), tại mắt của mạng lưới là các phân tử Ga₂, Phân tử đó cũng tồn tại ở trạng thái lỏng; khi sôi, phân tử Ga₂ chuyển thành đơn nguyên tử nên nhiệt độ sôi cao.

Giá trị nhiệt độ sôi của các kim loại nêu ở bảng 6.

Bảng 6. Nhiệt độ sôi của các kim loại (T_s, 0C)

W	5930	Zr	5050	U	3500	Ni	2730	Ga	2070	Ba	1540	Na	890
Re	5870	Ru	4900	V	3400	Ge	2700	Al	2060	TI	1460	K	770
Os	5500	Mo	4800	Ti	3260	Cu	2600	In	2000	Ca	1440	Cd	767
Hf	5300	Rh	4500	Au	2970	Cr	2500	La	1800	Sr	1380	Rb	680
Ir	5300	Pt	4400	Be	2970	Sn	2360	Pb	1740	Li	1336	Cs	670
Ta	5300	Pd	4000	Co	2900	Ag	2210	Sb	1635	Mg	1110	As	610

Th	5200	Nd	3700	Fe	2740	Mn	2150	Bi	1560	Zn	907	Hg	357
----	------	----	------	----	------	----	------	----	------	----	-----	----	-----

(7) Tính dẫn điện của kim loại là tính chất vật lý quan trọng nhất của kim loại. Đi đôi với tính dẫn điện là tính dẫn nhiệt. Những kim loại có tính dẫn điện tốt nhất như Ag, Cu, Au, Al cũng chính là những kim loại có tính dẫn nhiệt tốt nhất.

Nếu lấy độ dẫn nhiệt của Hg làm đơn vị thì Ag dẫn nhiệt gấp 48,8 lần độ dẫn nhiệt của thủy ngân ; và nếu lấy độ dẫn điện của thủy ngân làm đơn vị thì độ dẫn điện của Ag sẽ lớn hơn độ dẫn điện của thủy ngân là 59 lần. Trong bảng 7 đã nêu lên các giá trị so sánh đó.

Qua bảng 7 ta thấy độ dẫn điện cũng như độ dẫn nhiệt của các kim loại rất khác nhau.

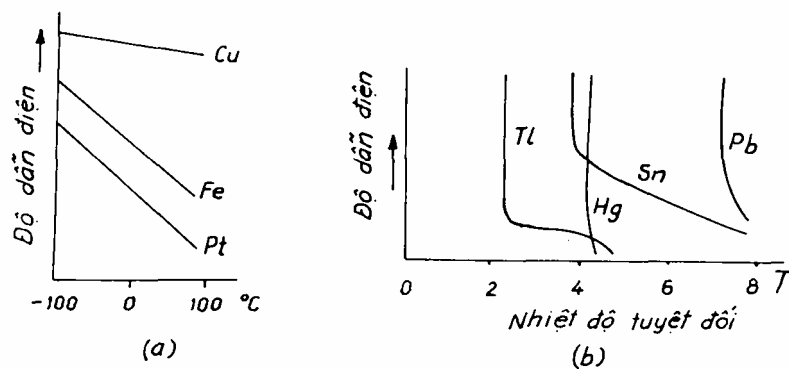
Tuy nhiên, tất cả các kim loại đều có một đặc tính chung là độ dẫn điện giảm xuống khá nhanh khi nhiệt độ tăng (hình 15a).

Bảng 7. Độ dẫn điện và dẫn nhiệt của kim loại (Hg = 1) Độ dẫn nhiệt (Hg = 1)

Ag	48,8	W	23,8	Na	16,2	Fe	9,5	Pt	8,3	Ni	7,0	In	2,9
Cu	46,2	Be	19,2	K	11,8	Li	8,5	Pd	8,1	Ta	6,5	Sb	2,2
Au	35,3	Mg	18,5	Cd	10,8	Co	8,3	Sn	7,9	Tl	4,7	Bi	1,0
Al	26,0	Mo	17,5	Rh	10,6	Cr	8,3	Ir	7,1	Pb	4,2	Hg	1,0

Độ dẫn điện (Hg = 1)

Ag	59,0	Na	20,8	Ni	13,9	Co	9,9	Rb	7,7	Nb	4,8	Sb	2,5
Cu	56,9	Mo	20,0	K	13,6	Fe	9,8	Cr	7,3	Pb	4,6	Ga	1,7
Au	39,6	Rh	19,4	Cd	12,6	Pt	9,7	Ta	6,2	Re	4,6	La	1,6
Al	36,1	W	17,5	Li	11,2	Pd	9,6	Th	5,3	Sr	4,2	Ce	1,2
Mg	21,4	Zn	16,0	In	10,6	Ru	9,6	Be	5,2	V	3,7	Bi	0,8
Ca	20,8	Ir	15,7	Os	10,6	Sn	8,3	Cs	4,8	U	2,6	Ge	0,001



Hình 15. sự phụ thuộc độ dẫn điện của kim loại vào nhiệt độ

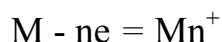
a) sự thay đổi độ dẫn điện khi thay đổi nhiệt độ :

b) sự thay đổi độ dẫn điện của một số kim loại ở gần không độ tuyệt đối.

Một số kim loại lại có tính chất đặc biệt là ở nhiệt độ rất thấp, gần không độ tuyệt đối, thì khi hạ nhiệt độ độ dẫn điện tăng lên liên tục và sau đó tăng đột ngột đến vô cực nghĩa là chuyển sang *tính siêu dẫn*. Sự chuyển từ trạng thái dẫn điện bình thường sang trạng thái siêu dẫn ứng với một nhiệt độ xác định và không phải bất kỳ kim loại nào cũng đều có tính siêu dẫn, thí dụ Au, Cu... không có tính siêu dẫn ; một số kim loại như Hg, Su, Pb... và nhiều hợp kim... lại có tính siêu dẫn (hình 15b).

1.6. Tính chất hóa học của kim loại

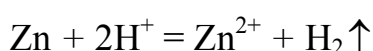
Tính chất hóa học của các kim loại gây ra bởi các electron hóa trị của nguyên tử kim loại liên kết yếu với hạt nhân nguyên tử, do đó các kim loại có khả năng dễ nhường electron để tạo thành con dương:



vì vậy các kim loại đều là chất khử, đều có khả năng tác dụng với nhiều chất khác nhau như tác dụng với đơn chất là các phi kim, tác dụng với các hợp chất axit, muối và những chất oxi hóa khác.

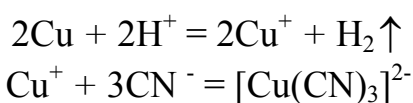
Khi tác dụng với phi kim thì sản phẩm tạo thành với hidro là hidrua, với các halogen là *halogenua* ; với oxi gọi là *oxit* ; với lưu huỳnh gọi là *sulfua*; với nitơ gọi là *nitrua*; với photpho gọi là *photphua* ; với cacbon và silic gọi là cacbua và *silicua*... Các phản ứng tạo ra các hợp chất trên được nêu chi tiết trong các chương sau.

(2) Khi kim loại tác dụng với axit không có tính oxi hóa thì chất oxi hóa là con H^+ , ion này tiếp nhận electron của nguyên tử kim loại.

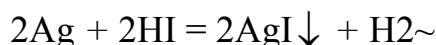


Những kim loại hoạt động mạnh (Mg và trước Mg) trong dãy thế điện cực đẩy được hidro nhanh hơn so với những kim loại hoạt động trung bình, tuy nhiên phản ứng xảy ra nhanh hay chậm còn phụ thuộc vào khả năng hòa tan của muối tạo thành, chẳng hạn khi cho Pb tác dụng với H_2SO_4 Phản ứng sẽ chậm dần, do tạo ra $PbSO_4$ khó tan ($T_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$) bám vào bề mặt thanh chì.

Những kim loại có thế điện cực cao hơn hidro không dời được hidro từ axit, tuy nhiên có những trường hợp đã vi phạm cân bằng tự nhiên của phản ứng dời chỗ, chẳng hạn Cu ở sau H_2 nhưng lại giải phóng H_2 khỏi dung dịch axit HCN là axit yếu ($K = 2 \cdot 10^{-4}$) vì đã tạo ra ion phức xiano của Cu(I) :



hoặc Ag cũng đẩy được H_2 khỏi dung dịch HI 1N :



do tích số tan của AgI rất bé ($T_t = 8,3 \cdot 10^{-17}$).

Với những axit có tính oxi hóa như HNO_3 , H_2SO_4 đặc thì axit là chất oxi hóa trong đó nguyên tố trung tâm đã giảm số oxi hóa.

(3) Trong môi trường trung tính ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$) thế điện cực $E \frac{0}{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = -0,41\text{V}$, những kim loại nào có thế điện cực thấp hơn giá trị

trên mới có khả năng đẩy được H_2 ra khỏi

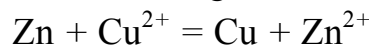
H_2O . nhưng vì sản phẩm tạo thành là hiđroxit, nên khả năng hòa tan của kim loại trong H_2O còn phụ thuộc vào độ tan của hiđroxit.

Na, K phản ứng rất mạnh với H_2O ; Ca phản ứng chậm hơn; Mg phản ứng rất chậm với nước lạnh vì tạo ra màng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nhưng nhanh hơn với nước nóng; Al phản ứng rất chậm vì có lớp màng Al_2O_3 nhưng khi cho thêm HgCl_2 phản ứng đẩy H_2 lại rất nhanh, do tạo ra hỗn hống; Fe không phản ứng với nước ở nhiệt độ thường nhưng với hơi nước tạo ra Fe_3O_4 .

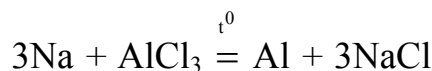
• Trong các trường hợp trên H_2O là Chất oxi hóa.

(4) Những kim loại mà hiđroxit của chúng là lưỡng tính. chẳng hạn như Al, Cr, Zn, Sn, Pb không những tác dụng với axit mà còn tác dụng với dung dịch kiềm. Trong các trường hợp đó H_2O là chất oxi hóa, quá trình phản ứng đã tạo ra hiđroxit tan được trong dung dịch kiềm.

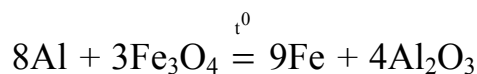
(5) Kim loại có thế điện cực càng âm thì tính khử càng mạnh và tính oxi hóa của ion càng yếu vì vậy mỗi kim loại đứng trước đều đẩy được kim loại xếp sau trong dãy thế điện cực ra khỏi dung dịch muối, chẳng hạn:



Không những thế, ở trạng thái rắn nóng cũng có phản ứng dôi chỗ của một số kim loại như nhôm đẩy được Al khỏi AlCl_3 nóng chảy:



Al giải phóng Fe trong quá trình tecmit:



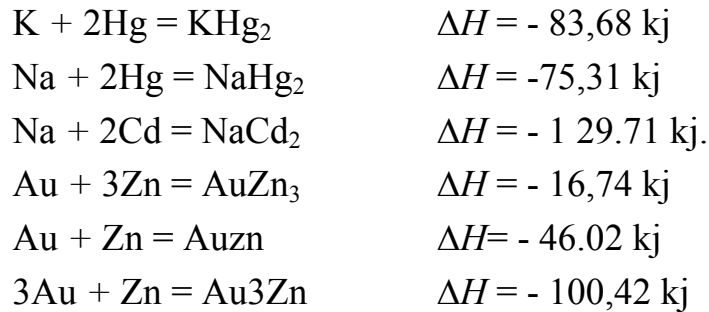
Tuy nhiên những phản ứng thuộc loại này không thể giải thích trên cơ sở của thế điện cực của kim loại như trường hợp phản ứng xảy ra trong nước, vì rằng thế điện cực phụ thuộc vào ba hiệu ứng năng lượng là năng lượng mạng lưới, năng lượng ion hóa và năng lượng hydrat hóa. Ở trạng thái nóng chảy mạng lưới của kim loại đã bị phá vỡ, lại không có quá trình hydrat hóa nên tính khử của kim loại chủ yếu phụ thuộc vào năng lượng ion hóa; kim loại nào có năng lượng ion hóa thấp hơn sẽ khử được kim loại có năng lượng ion hóa cao hơn.

(6) Ngoài các đơn chất là phi kim, các kim loại còn có khả năng phản ứng với nhau tạo thành những hợp chất hóa học giữa các kim loại gọi là hợp chất metalit.

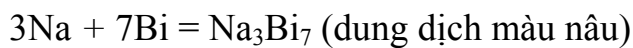
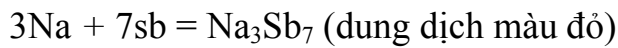
Các metalit có thể được tạo ra trực tiếp từ các đơn chất hoặc gián tiếp từ các metalit khác trong dung môi không nước (thường là amoniac lỏng) và

thường được tạo nên bởi những kim loại điển hình và những kim loại yếu. Trong mục 1.3(4) đã giới thiệu về thành phần và cấu trúc của tinh thể các loại hợp chất này, dưới đây nêu một số phản ứng và tính chất của loại hợp chất này.

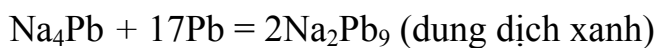
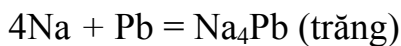
Thông thường phản ứng tạo ra metalit từ các kim loại đều là phản ứng phát nhiệt :



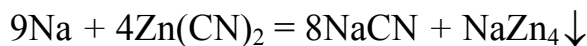
Một số metalit tạo ra ở dạng kết tủa hoặc có màu khác nhau, chẳng hạn:



hay khi cho Pb tác dụng với dung dịch natri tan trong amoniac lỏng tạo ra kết tủa trắng, sau đó cho lượng dư Pb tạo ra dung dịch màu xanh :



Metalit cũng có thể tạo ra khi cho kim loại lác dụng với muối trong amoniac lỏng, ví dụ:



Về tính chất, nhiều metalit có độ bền nhiệt rất cao, và đôi khi có nhiệt độ nóng chảy vượt xa các kim loại thành phần, chẳng hạn:

	Li	Bi	LiBi
$T_{nc} \text{ } ^\circ\text{C}$	480	271	1145

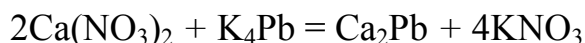
Nói chung, những metalit tạo ra từ các kim loại điển hình như KNa_2 đều ít bền.

Khi có metalit tạo thành thường kèm theo giảm độ dẫn điện và tạo ra vùng cấm khá rõ rệt. Thí dụ magie và thiếc - β tạo ra metalit Mg_2Sn có tính chất khác nhau:

	Mg	(3-Sn	Mg_2Sn
$T_{nc} \text{ } ^\circ\text{C}$	650	271,8	795
Độ dẫn điện (Hg=1)	21	8	0,1
Vùng cấm (eV)		(không có)	0,34

các metalit không tan trong nước, nhưng một số metalit lại tan trong amoniac

lỏng, lúc đó cũng điện ly thành con và cũng có phản ứng trao đổi kép như:



Khi điện phân dung dịch hoặc trạng thái nóng chảy các metalit, thì các kim loại chuyển về các cực khác nhau, kim loại nào âm điện hơn chuyển về anot; còn kim loại dương điện hơn chuyển về catot, thí dụ khi điện phân dung dịch Na_2Pb , trong amoniac lỏng thu được natri ở catot và chì ở anot.

Một số hợp kim tạo ra từ những kim loại vốn không có từ tính như hợp kim Cu và Mn khi cho thêm một số kim loại khác như Al, Sn, As, Sb, Bi lại có từ tính rất mạnh. điều đó có liên quan đến sự tạo thành metalit.

1.7. Tổng quan về các phương pháp điều chế kim loại

Quy trình điều chế các kim loại riêng biệt, được nêu chi tiết trong các chương sau, vì vậy trong mục này chỉ nêu một số nét tổng quát về vấn đề trên.

Như đã biết, nguyên tắc chung điều chế kim loại là khử các ion kim loại Mn^+ có trong thành phần các hợp chất như oxit, sunfua, halogenua... tạo thành kim loại theo sơ đồ:



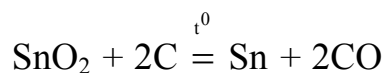
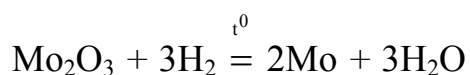
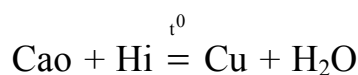
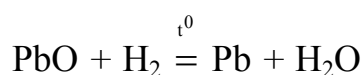
Dựa trên nguyên tắc đó, thực tế đã áp dụng các phương pháp sau :

a - Phương pháp dùng chất khử hóa học.

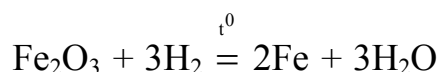
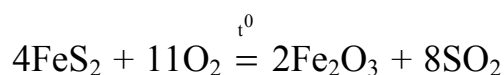
b - Phương pháp điện phân.

c - Phương pháp nhiệt phân.

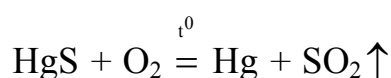
(1). Trong phương pháp dùng chất khử hóa học để khử oxit kim loại khi nung nóng thì chất khử thường được dùng thí nghiệm là khí hidro, còn trong công nghiệp là cacbon ở dạng than cốc hoặc than gỗ, dưới đây là một (vài ví dụ:



Khi hợp chất của kim loại là sunfua, thì trước hết nung các sunfua trong không khí để chuyển thành oxit, sau đó dùng cacbon hay hidro để khử oxit, thí dụ :

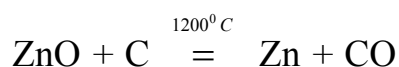
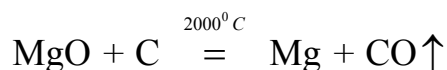


với Sunfua của kim loại kém hoạt động có thể nung trực tiếp trong oxi:

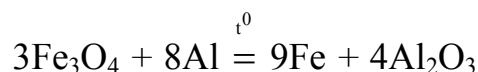


Về nguyên tắc, oxit kim loại có nhiệt tạo thành càng thấp thì quá trình khử

càng dễ, do vậy những kim loại có tính dương điện bé hơn Zn thì oxit kim loại đó dễ bị hiđro và cacbon khử thành kim loại, so với các kim loại có tính dương điện cao hơn kẽm. Với những kim loại này cần phải nhiệt độ cao, chẳng hạn:

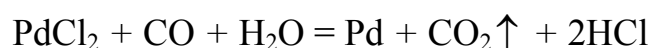
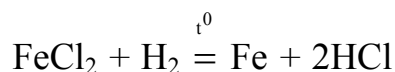
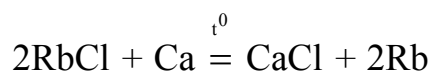


Hơn nữa, những kim loại có tính dương điện cao khi tác dụng với cacbon thường tạo nên cacbua, làm ngăn cản quá trình khử oxit. Trong các trường hợp này, người ta thường dùng chất khử là Al, Mg, Ca... thường gọi là *phản ứng nhiệt kim loại*, thí dụ hỗn hợp tecmit :

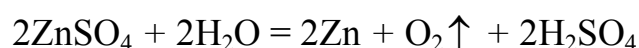


Để khử các halogenua kim loại, thực tế còn dùng nam, kim, canxi làm chất khử.

Halogenua của các kim loại nặng cũng dễ bị khử bằng hiđro hoặc cacbon oxit, chẳng hạn:



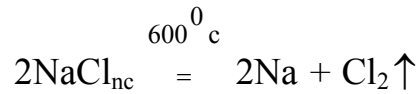
(2) Phương pháp điện phân dung dịch trong nước để kết tủa kim loại có tầm quan trọng lớn trong kỹ thuật để điều chế kim loại tinh khiết. Quá trình này thường áp dụng để điều chế các kim loại không bị H₂O phân hủy và thu được kim loại ở catot:



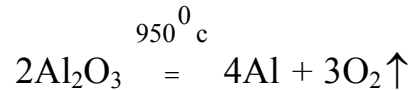
Với các kim loại có độ dương điện cao không thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch trong nước và cũng không thể điều chế bằng chất khử hóa học, trong phòng thí nghiệm lại dùng phương pháp điện phân dung dịch không nước, chẳng hạn dung dịch piridin. Trong quá trình tinh luyện kim loại bằng phương pháp điện phân, người ta còn sử dụng phương pháp anot tan. Trong đó kim loại chứa tạp chất làm anot, còn chất điện phân là muối của kim loại cần tinh luyện. Điện thế đặt vào các điện cực được chọn sao cho kim loại cần tinh luyện sẽ bị oxi hóa và con chuyển vào dung dịch, sau đó thu được kim loại ở catot; còn các kim loại tạp chất không chuyển vào dung dịch mà lắng xuống ở khu vực anot dưới dạng bùn!. Quá trình này thường được sử dụng để tinh luyện Cu, Ni, Pb, Ag và một số kim loại khác; dạng bùn thu được nhiều khi có cả kim loại quý.

Ngoài phương pháp điện phân dung dịch, trong thực tế còn dùng phương pháp điện phân chất nóng chảy. Chất điện phân là oxit hoặc muối clorua(muối này có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn các muối khác). Phương pháp này chủ yếu điều chế các kim loại có tính dương điện cao như Al, Na, Ca, Mg... Thực tế thường cho thêm chất phụ (chất chảy) để làm giảm nhiệt độ nóng chảy của chất

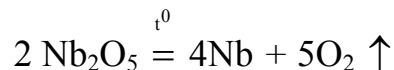
chính, đồng thời cũng làm tăng độ dẫn điện; chẳng hạn khi điện phân NaCl nóng chảy thì chất chảy là CaCl, đã làm giảm nhiệt độ nóng chảy của NaCl từ 800⁰C xuống 600⁰C:



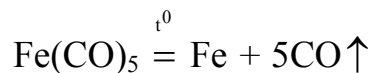
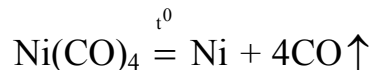
điện phân Al₂O₃ trong criolit (NaAlF₆) nóng chảy đã hạ nhiệt độ nóng chảy của Al₂O₃ từ 1200⁰C đến 950⁰C :



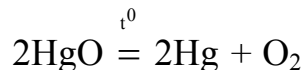
khi điện phân Nb₂O₅ trong phức chất K₂[NbF₇] nóng chảy để điều chế :



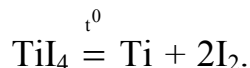
(3) **Phương pháp nhiệt phân hủy** các hợp chất thường được dùng để điều chế kim loại có độ tinh khiết cao, chẳng hạn để có niken và sắt có độ tinh khiết cao trong thực tế đã nung các hợp chất cacbonyl Ni(CO)₄, Fe(CO)₅ :



Người ta cũng nhiệt phân một số hợp chất khác như oxit, halogenua của các kim loại nặng, chẳng hạn nhiệt phân HgO:



hoặc khi nung iotua dạng MI₄ để điều chế Ti, Zn, Hf tinh khiết:



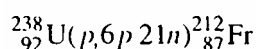
(4) Để điều chế kim loại rất khó bay hơi người ta còn dùng phương pháp Van Bolten với nguyên tắc là nung nóng kim loại trong chân không bằng lò điện ở nhiệt độ cao, các tạp chất bay hơi hết, còn lại kim loại tinh khiết.

CHƯƠNG 2

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IA (KIM LOẠI KIỀM)

2.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IA

(1) các kim loại kiềm thuộc nhóm IA của bảng tuần hoàn gồm các nguyên tố Li(lithium), Na (Natrium hay Sodium), K (Kalium), Rb (Rubidium), Cs (Caesium) và Fr (Francium). Liti được nhà hóa học Thụy Điển là Arfvedson (Arfvedson) tìm ra năm 1817 khi phân tích khoáng vật petalit $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Năm 1807, nhà vật lý kiêm hóa học người Anh là Đêvi (H. Davy) điều chế được natri và kali ở dạng tinh khiết khi điện phân NaOH nóng chảy và KOH nóng chảy. Rubidi được hai nhà bác học người Đức là Bunzen (K. Bunsen) và Kiêchôp (G. Kirchhoff) tìm ra năm 1861; còn xezi cũng được hai nhà bác học trên tìm ra năm 1860 đều bằng phương pháp phân tích quang phổ. Nguyên tố franxi được phát hiện chậm hơn vào năm 1939 do một nhà nghiên cứu người Pháp là Perây (M. Perey); nhưng mãi đến đầu năm 1950 mới điều chế nhân tạo bằng phương pháp chiếu xạ urani



(2) Nguyên tử khối, số thứ tự nguyên tố và sự phân bố electron như sau :

Nguyên tố	Kí hiệu	Số thứ tự	Nguyên tử khối	Phân bố electron							Hóa trị	
Liti	Li	3	6,939	2	1							1
Natri	Na	11	22,99	2	8	1						1
Kali	K	19	39,1	2	8	8	1					1
Rubidi	Rb	37	85,47	2	8	18	8	1				1
Xezi	Cs	55	132,9	2	8	18	18	8	1			1
Franxi	Fr	87	[223]	2	8	18	32	18	8	1		1

(3) Tất cả đều có một electron ns^1 nằm ngoài lớp vỏ của các khí trơ đứng trước mỗi nguyên tố đó vì vậy các kim loại kiềm rất dễ mất electron hóa trị để tạo thành các ion M^{1+} , do đó các kim loại kiềm đều là những kim loại rất hoạt động. Tính khử tăng dần từ Li đến Fr, nên Fr là kim loại có tính khử mạnh nhất.

Mặc dù trong cùng nhóm kim loại kiềm, nhưng Li có một số tính chất khác với các kim loại kiềm còn lại, ví dụ hidroxit các kim loại kiềm khác đều dễ tan, nhưng LiOH lại là chất ít tan ($T_t = 4 \cdot 10^{-2}$), một số hợp chất khác LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 Cũng đều khó tan tương tự hợp chất tương ứng của các kim loại kiềm thổ.

(4) Các ion kim loại kiềm có lớp vỏ ngoài cùng $(n-1)s^2p^6$ nên đều có tính oxi hóa yếu.

(5) Dưới đây là một số đặc điểm của các nguyên tử kim loại kiềm (bảng 8).

Bảng 8. Một số đặc điểm của các nguyên tử kim loại kiềm

Nguyên tố	Electron hóa trị	Bán kính nguyên tử	Bán kính ion	The ion hóa
		$\overset{\circ}{\text{A}}$	$\overset{\circ}{\text{M}^+ \text{ (A)}}$	$I_1 \text{ (eV)}$
Li	$2 s^1$	1,55	0,68	5,39
Na	$3 s^1$	1,89	0,98	5,14
K	$4 s^1$	2,36	1,33	4,34
Rb	$5 s^1$	2,48	1,49	4,18
Cs	$6 s^1$	2,68	1,65	3,89
Fr	$7 s^1$	2,80	1,75	3,98

(6) Về cấu trúc tinh thể, các kim loại kiềm đều có cấu trúc mạng lập phương tâm khối.

khoảng cách a giữa hai hạt nhân nguyên tử (cạnh của hình lập phương) như sau :

	Li	Na	K	Rb	Cs
$a \text{ (A)} = \overset{\circ}{\text{A}}$	3,50	4,29	5,31	5,66 (ở -10°C)	6,13 (ở -10°C)

2.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) Do có hoạt tính hóa học cao nên các kim loại kiềm không tồn tại ở trạng thái kim loại tự do trong thiên nhiên mà chỉ ở dạng ion. Sự phân bố các kim loại đó trong vỏ quả đất như sau: Nguyên tố 1% số nguyên tử 1% khối lượng

Nguyên tố	% số nguyên tử	% khối lượng
Li	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
Na	2,4	2,64
K	1,4	2,60
Rb	$7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
Cs	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$

(2) Trong vỏ quả đất, khoáng vật chính có chứa liti ở dạng aluminosilicat nhưng rất hiếm, như khoáng vật triphan hay spodumen $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$; petalit $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$, hoặc ở dạng photphat như triphilin $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$, ambligonit $\text{LiAlF}(\text{PO}_4)$...

Hợp chất thiên nhiên có chứa natri là NaCl (có trong nước biển, mỏ muối);

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; xoda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; trong $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, trong một số silicat khác...

Khoáng vật chứa kềm ở dạng aluminosilicat như phenspat

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; mutcovit $KAl_3(SiO_4)_3$; cacnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; kainit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; xinvinit $NaCl \cdot KCl$; xinvin KCl ...

Rubidi và **xezi** là những nguyên tố rất phân tán, thường gặp ở dạng tạp chất lẫn trong quặng của các kim loại kiềm khác, do đó khoáng vật dùng để khai thác rubidi và xezi là một số quặng có chứa liti và kali.

Trong quặng của actini và urani có lẫn các dấu vết **franxi**. Ví dụ trong một tấn quặng uran có khoáng $1,34 \cdot 10^{-11}$ g franxi.

(3) Trong cơ thể động vật, natri chủ yếu tập trung trong các dịch mô (bạch huyết và máu), còn kali có trong bản thân của mô. Kali có nhiều trong gan, lá lách. Natri có nhiều trong bào thai của động vật.

Kali rất cần cho cây trồng như lúa, ngô, khoai tây... Rubidi có trong củ cải đồ, trong các loại nho...

(4) Trong nước đại dương, các kim loại kiềm đều ở dạng ion M^+ với thành phần trung bình như sau :

Nguyên tố	Hàm lượng		Nguyên tố	Hàm lượng	
	%	mg/l		%	mg/l
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,150	Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2
Na	1,0353	10,354	Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
K	0,0387	387,5			

(5) Hàm lượng của các kim loại kiềm có trong các mẫu đá do các tàu Apollo 11-12 và Luna - 6 đưa từ Mặt Trăng về ở ba vùng khác nhau có giá trị như sau :

Nguyên tố	Hàm lượng trung bình (số gam /1 g mẫu đá)		
	Apollo -11	Apollo-12	Luna - 6
Li	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
Na	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	-
K	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-
Rb	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Cs	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$

(6) • Li có ba đồng vị, trong đó có hai đồng vị thiên nhiên là ${}^6\text{Li}$ (7,52%) và ${}^7\text{Li}$ (92,48%) và đồng vị phóng xạ là ${}^8\text{Li}$ với chu kỳ bán hủy là 0,841 giây.

• Na có 6 đồng vị từ ${}^{20}\text{Na}$ đến ${}^{25}\text{Na}$ trong đó ${}^3\text{Na}$ là đồng vị thiên nhiên (100%), còn lại là đồng vị phóng xạ, đồng vị ${}^{22}\text{Na}$ có chu kỳ bán hủy lâu nhất là 2,6 năm.

• K có 8 đồng vị từ ${}^{37}\text{K}$ đến ${}^{44}\text{K}$, trong đó đồng vị ${}^{39}\text{K}$ và ${}^{41}\text{K}$ là đồng vị thiên nhiên chiếm 93,08% và 6,91%. Ngoài ra trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ${}^{40}\text{K}$ là đồng vị bền nhất với chu kỳ bán hủy là $1,3 \cdot 10^6$ năm, đồng vị này cũng có trong thiên nhiên khoảng 0,0119%.

• Rb có 21 đồng vị, các đồng vị thiên nhiên là ${}^{85}\text{Rb}$ (72,15%) và ${}^{87}\text{Rb}$

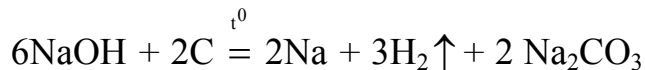
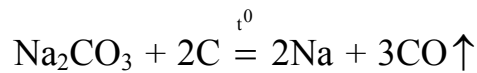
(27,85%); đồng vị ^{87}Rb cũng có tính phóng xạ nhưng chu kỳ bán rã là $6,2 \cdot 10^{10}$ năm.

Cs có đến 24 đồng vị, nhưng chỉ có ^{133}Cs là đồng vị thiên nhiên (100%), còn lại là đồng vị phóng xạ.

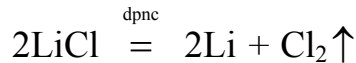
2.3. Điều chế các kim loại kiềm

(1) Nguyên tắc chung để điều chế các kim loại kiềm là dùng dòng điện hoặc dùng chất khử mạnh để khử các con kim loại kiềm, tách các kim loại đó ra khỏi hợp chất của chúng, bằng phương pháp điện phân hidroxit hoặc muối clorua nóng chảy; hoặc dùng cacbon tác dụng với muối cacbonat hoặc hidroxit ở nhiệt độ cao.

Trước khi có phương pháp điện phân, người ta đã điều chế natri bằng cách nung hỗn hợp gồm cacbon với Na_2CO_3 , hoặc hỗn hợp cacbon với NaOH ở 1000°C (phương pháp Castner, 1886) :

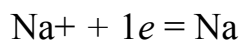


(2) Ngày nay, lại được điều chế bằng cách điện phân một hỗn hợp $\text{LiCl} + \text{KCl}$ có khối lượng bằng nhau với anot bằng than chì và catot bằng sắt. Có thể điện phân LiCl tinh khiết nóng chảy vì T_{nc} của LiCl thấp (606°C), nhưng trong kỹ thuật người ta cho thêm KCl để làm giảm nhiệt độ nóng chảy của LiCl .

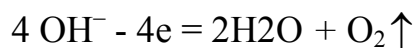


(3) **Natri** được điều chế bằng phương pháp điện phân NaCl nóng chảy hoặc NaOH nóng chảy.

Khi điện phân NaOH nóng chảy (phương pháp Castner, 1890) thu được natri nóng chảy ở khu vực catot bằng sắt (hình 16a).

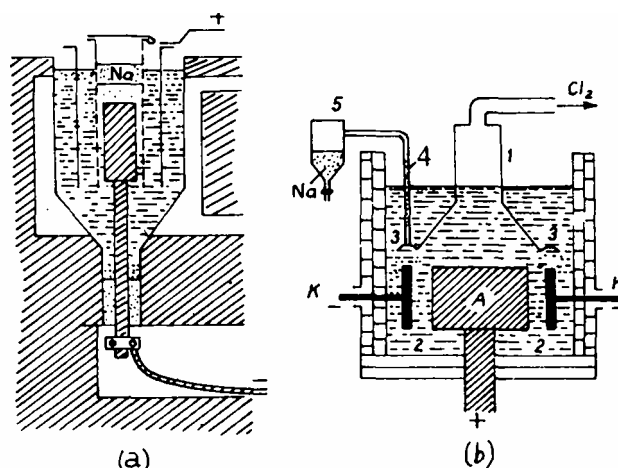


natri có khối lượng riêng bé hơn nên nổi trên bề mặt của chất điện phân nóng chảy. Ở bề mặt catot bằng sắt hoặc bằng niken xảy ra quá trình oxi hóa lớn OH^- :



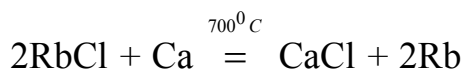
cùng với O_2 , Phần lớn H_2O bay hơi thoát ra ở khu vực anot, tuy nhiên một phần H_2O bị phân hủy và vì vậy ở catot còn có khí H_2 thoát ra.

Natri điều chế bằng phương pháp điện phân NaCl nóng chảy (phương pháp Ciba, 1910) được thực hiện trong những thùng bằng thép (hình 16 b), phía trong lót bằng gạch chịu nóng với anot bằng than chì (A) và catot hình vòng bằng sắt (K), giữa hai điện cực có màng ngăn (2). Chất điện phân không phải là NaCl tinh khiết (vì có T_{nc} cao là 800°C) mà là hỗn hợp của NaCl với 25% NaF và 12% KCl (để làm giảm nhiệt độ nóng chảy của NaCl cho phép điện phân ở $610 \div 650^\circ\text{C}$). Khí do thoát ra ở ống (1), natri tụ lại ở phần trên (3) của vòng catot sau đó theo ống (4) và từ đó chuyển vào bình thu (5).



Hình 16. Sơ đồ thiết bị điện phân điều chế natri kim loại:
 (a) Điện phân NaOH nóng chảy.
 (b) Điện phân NaCl nóng chảy.

(4) **Kili** cũng được điều chế bằng phương pháp điện phân KCl nóng chảy hoặc KOH nóng chảy. Rubiđi và xezi được điều chế bằng cách dùng canxi để khử muối clorua ở nhiệt độ cao trong chân không:



Để điều chế Rb và Cs với lượng nhỏ người ta còn nung nóng hỗn hợp hidroxit các kim oại đó với Mg trong luồng khí H₂ hoặc với canxi trong chân không.

(5) Các kim loại kiềm đều được bảo quản trong các bình kín chứa dầu hỏa trung tính, hoặc rong bình kín dưới lớp vazolin hay parafin.

2.4. Tính chất lý học các kim loại kiềm và ứng dụng

(1) Bề mặt của các kim loại kiềm có màu trắng bạc và có ánh kim mạnh, trừ xezi (theo dự kiến của Costeanu) ở trạng thái tinh khiết có màu vàng của vàng (Au).

Tuy nhiên, ánh kim đó chỉ tồn tại trong chân không hoặc trong môi trường lạnh, khi tiếp xúc với không khí, bề mặt bị mờ dần.

Một số hằng số lý học quan trọng được nêu ra trong bảng 9.

Tất cả các kim loại kiềm đều mềm, mềm nhất là xezi và cứng nhất là liti; natri có độ ứng gần bằng photpho trắng, còn xezi thì mềm như sáp.

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đều thấp và giảm dần từ Li đến Cs. Kết quả đó là do liên kết kim loại yếu và càng yếu dần khi bán kính nguyên tử tăng dần. Tính mềm của các kim loại kiềm cũng do nguyên nhân đó.

Các kim loại kiềm đều nhẹ, liti nổi trên dầu hỏa, còn natri và kali thì nổi trên nước.

Bảng 9. Một số hằng số lý học quan trọng của kim loại kiềm

Tính chất	Li	Na	K	Rb	Cs
Khối lượng riêng (g /	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87

cm ³)					
Nhiệt độ nóng chảy (T_{nc} , °C)	180	98	64	39	29
Nhiệt độ sôi (T_{nc} °C)	1370	883	760	700	670
Độ dẫn điện (so với Hg =1)	11	21	14	8	5
Độ cứng (so với kim cương = 10)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Thế điện cực (V)	-3,01	-2,71	-2,92	-2,98	-2,92
Độ âm điện ⁽¹⁾	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8

⁽¹⁾ Theo Pauling.

Các kim loại kiềm đều có độ dẫn điện cao phù hợp với thuyết vùng của kim loại vì các kim loại kiềm có vùng s chỉ mới bị chiếm bởi một nửa số electron. Độ dẫn điện cao hay thấp còn phụ thuộc vào số nguyên tử kim loại trong mạng tinh thể nghĩa là phụ thuộc vào số nguyên tử trong 1 cm³ kim loại ở trạng thái rắn.

(2) Nhiệt thăng hoa của các kim loại kiềm có giá trị như sau :

	Li	Na	K	Rb	Cs
Nhiệt thăng hoa (kJ / mol)	150,6	108,8	92,1	87,8	79,5

Ở trạng thái hơi, phân tử các kim loại kiềm hầu như chỉ đơn nguyên tử; tuy nhiên, bằng phương pháp quang phổ người ta đã thấy trong hơi của các kim loại đó có cả phân tử lưỡng nguyên tử, nghĩa là chúng có thể tạo ra liên kết cộng hóa trị. Năng lượng liên kết trong phân tử đó khá bé và giảm dần từ Li đến Cs.

Phân tử	Li ₂	Na ₂	K ₂	Rb ₂	Cs ₂
Khoảng cách hạt nhân (Å)	2,67	3,08	22	21	19
Năng lượng liên kết (kJ / mol)	108,8	75,3	50,2	46,0	41,8

Hơi của các kim loại kiềm có màu khác nhau. Hơi của natri có màu đỏ nâu tương tự màu của dung dịch thuốc tím loãng, hơi kali có màu xanh lục; hơi rubiđi có màu xanh da trời... Khi đốt trong ngọn lửa không màu, các kim loại kiềm ở trạng thái tự do cũng như các hợp chất dễ bay hơi của chúng, đều làm cho ngọn lửa có màu đặc trưng, Li có màu đỏ tía, natri có màu vàng, kali - màu tím, rubiđi - màu tím hồng và xezit - màu xanh da trời.

Sự nhuộm màu của ngọn lửa là do trong ngọn lửa các electron của nguyên tử hoặc ion kim loại kiềm đã bị kích động từ các obitan có mức năng lượng thấp nhảy ra những obitan có mức năng lượng cao hơn; sau đó các electron này nhảy về chiếm các mức năng lượng ban đầu lúc đó sẽ phát ra năng lượng đã hấp thụ

dưới dạng những bức xạ vùng nhìn thấy. Ví dụ vạch vàng của quang phổ natri xuất hiện khi electron nhảy từ mức $3p$ xuống mức $3s$.

(3) Các kim loại kiềm có khả năng hòa tan lẫn nhau. Hợp kim Na và K (24% Na và 76% K) là một chất lỏng, đông đặc ở $-12,6^{\circ}\text{C}$.

Các kim loại kiềm đều dễ tan trong thủy ngân tạo ra "hỗn hống" (xem chương 8 mục 8.4). Ví dụ 1, hỗn hống "của liti có thành phần LiHg_2 , LiHg , Li_2Hg , Li_3Hg ...

Các kim loại kiềm cũng tạo ra hợp kim với nhiều kim loại khác. Ví dụ với liti tạo ra LiMg_2 , LiAl , Li_3Al ...; natri tạo ra hợp kim với Sn như NaSn_6 , NaSn_4 , NaSn_2 , NaSn , Na_2Sn , Na_3Sn_2 ...

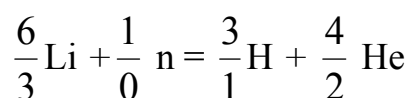
Các kim loại kiềm tan được trong amoniac lỏng tạo ra dung dịch, trong đó các kim loại đã được ion hóa, vì vậy dung dịch loãng của natri dẫn điện giống như chất điện li, người ta cho rằng trong dung dịch đó có các ion sonvat hóa $[\text{Na}(\text{NH}_3)_X]^+$ và các ion $[(\text{NH}_3)_n]^-$. Khi nồng độ của Na lớn hơn, dung dịch có màu xanh đậm, có ánh kim và có tính dẫn điện kim loại, từ đó người ta cho rằng ngoài các electron kết hợp với các phân tử NH_3 còn có thể có các "electron tự do" trong dung dịch.

(4) Các ion kim loại Li, Na, K không độc, nhưng hidroxit của chúng có tác dụng ăn mòn da nên thường gọi các chất LiOH , NaOH , KOH là kiềm ăn da.

(5) Các kim loại kiềm đều có nhiều ứng dụng trong thực tế.

Liti được dùng để chế tạo một số hợp kim. Có nhiều ứng dụng quan trọng là hợp kim của liti với Ag, Mg, Zn, Cd, Pb, Ca. Ví dụ hợp kim của Al có 1% Li làm tăng độ bền cơ học và không bị ăn mòn; hợp kim của Cu có 2% liti làm tăng độ dẫn điện; thêm 0,4% liti vào chì, độ cứng của chì tăng gấp 3 lần

Ứng dụng quan trọng nhất của liti là nguồn điều chế triti:



Ngoài ra liti còn được dùng làm chất mang nhiệt trong lò phản ứng hạt nhân.

Natri được dùng nhiều trong phản ứng nhiệt kim. Phương pháp nhiệt natri được dùng điều chế titan, ziconi và một số kim loại khác.

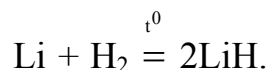
Hợp kim của Na và K được dùng nhiều trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ. Natri ở dạng hỗn hống được dùng làm chất khử mạnh; Na và hợp kim Na - K còn được dùng làm chất truyền nhiệt trong lò phản ứng hạt nhân và một số thiết bị khác.

Dưới tác dụng của tia tử ngoại các kim loại Na, K, Rb, Cs đều có khả năng phóng electron ra khỏi bề mặt kim loại nguyên chất, cường độ của dòng electron được phóng ra tỉ lệ với cường độ của tia sáng được hấp thụ. Lợi dụng tính chất này người ta dùng Rb và Cs để làm tế bào quang điện dùng trong vô tuyến truyền hình...

2.5. Tính chất hóa học của các kim loại kiềm

Kim loại kiềm là những kim loại có hoạt tính hóa học cao, trong các phản ứng đều là những chất khử mạnh và tính khử đó tăng dần từ lợi đến xezit.

(1) Khi đun nóng nhẹ trong khí quyển hung, các kim loại kiềm phản ứng trực tiếp tạo ra các hidrua ton. Ví dụ :



Các kim loại kiềm khác, phản ứng cũng xảy ra tương tự.

(2) Các kim loại kiềm phản ứng mạnh với các halogen. Chúng bốc cháy trong khí do ẩm ở nhiệt độ thường. Với brom lỏng, K, Rb và Cs nổ mạnh, còn Li và Na chỉ phản ứng ở bề mặt. Với iot các kim loại kiềm chỉ tác dụng mạnh khi đun nóng.

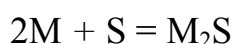
Trong tất cả các trường hợp tương tác với halogen, sản phẩm của phản ứng là muối halogenua.

(3) Các kim loại kiềm tác dụng mạnh với oxi. Rubiđi và xezit bốc cháy mạnh trong không khí hoặc ngay trong luồng khí oxi; các kim loại kiềm còn lại chỉ tự bốc cháy trong không khí khô hoặc trong luồng khí oxi khi đun nóng.

Trong trường hợp đó, liti tạo nên Li_2O và có một ít Li_2O_2 . Natri cháy tạo ra peoxit Na_2O_2 ; các kim loại kiềm còn lại tạo ra supeoxit KO_2 , RbO_2 , CsO_2

Liti ít tạo ra peoxit vì ion Li^+ có kích thước bé nên không thể liên kết bền với các anion lớn hơn ion O^{2-}

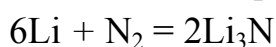
(4) Các kim loại kiềm tác dụng trực tiếp với bột S ngay ở nhiệt độ thường tạo ra monosulfua M_2S :



Cũng tạo ra các polisulfua như Li_2S_2 , Na_2S_x ($X = 2 \div 5$), K_2S_x , Rb_2S_x , Cs_2S_x ($X = 2 \div 6$) bằng phản ứng gián tiếp.

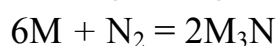
Cũng tương tự, selen và telur cũng phản ứng trực tiếp với kim loại kiềm tạo ra monoselenua M_2Se và monotelua M_2Te .

(5) Với nitơ phân tử, chỉ có liti là có phản ứng trực tiếp tạo ra Li_3N :

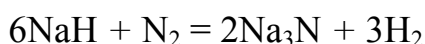


phản ứng xảy ra chậm ở nhiệt độ thường, nhưng ở 500°C phản ứng xảy ra mạnh hơn.

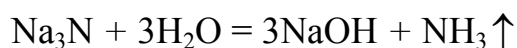
Các kim loại kiềm còn lại cũng tạo ra hợp chất dạng M_3N khi cho hơi kim loại tác dụng với "nitơ hoạt động" trong trường phóng điện âm :



Các hợp chất đó thường được điều chế bằng phản ứng gián tiếp khi nung hidrua trong luồng khí nitơ:

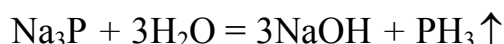


Nitrua của các kim loại kiềm đều có màu (ở nhiệt độ phòng có màu đỏ), bền trong không khí khô, nhưng nhanh chóng bị phân hủy khi tiếp xúc với H_2O tạo ra amoniac:

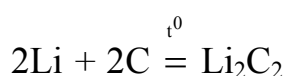


(6) Các kim loại kiềm cũng phản ứng trực tiếp với photpho nhưng rất khó khăn. Li₃P tạo ra khi nung liti kim loại với photpho đỏ, sản phẩm thu được có màu đỏ nâu. Na₃P là chất rắn màu hung, tạo ra khi nung natri với photpho ở 500⁰C. Rubiđi tạo ra hợp chất có thành phần Rb₂P₅ khi nung hỗn hợp gồm Rb và P trong chân không ở 500⁰C ; còn xezit cũng tạo ra Cs₂P₅ khi nung hỗn hợp photpho đỏ với xezit kim loại trong ampun hàn ở 400 ÷ 500⁰C trong thời gian 373 - 423 giờ.

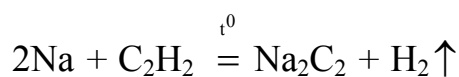
Các photphua đều bị phân hủy trong không khí ẩm tạo ra PH₃ :



(7) Cacbon chỉ hóa hợp trực tiếp với liti tạo ra cacbua Li₂C₂. Chất này ở nhiệt độ cao bị phân hủy tạo ra đơn chất :

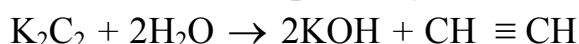


Những cacbua của các kim loại kiềm khác được điều chế bằng phương pháp gián tiếp, chẳng hạn cho kim loại tác dụng với C₂H₂ :



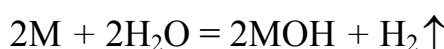
hoặc bằng cách cho khí axetilen qua dung dịch kim loại kiềm trong NH₃.

Sản phẩm thu được đều bị nước phân hủy:



Các kim loại kiềm cũng phản ứng trực tiếp với silic khi nung nóng với silic trong khí quyển argon. Ở nhiệt độ khoảng 550 ÷ 700⁰C. Liti tạo ra Li₄Si và Li₂Si ; các kim loại kiềm còn lại tạo ra MSi. Các silixua Li₄Si₃ và Li₂Si₂ tác dụng mạnh với H₂O tạo ra silan SiH₄ tự bốc cháy. Các hợp chất dạng MSi₃ đều không bền trong không khí, nổ mạnh khi tác dụng với H₂O, và bị phân hủy thành nguyên tố khi đun nóng trong chân không.

(8) Các kim loại kiềm có thế điện cực rất thấp, do đó chúng phản ứng rất mãnh liệt với nước, giải phóng H₂ :

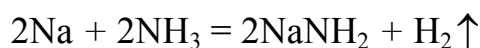


Trong quá trình phản ứng, với Li và Na - hidro thoát ra không bốc cháy, với K - hidro bốc cháy ; nhưng với Rb và Cs - xảy ra phản ứng nổ. Các dung dịch thu được đều có chứa ion hidroxit nồng độ cao nên được gọi là *dung dịch kiềm* (mà không gọi là dung dịch bazơ). Các dung dịch đậm đặc của chúng đều có tác dụng ăn mòn da tay nên gọi là *kiềm ăn da*.

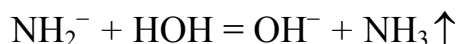
Do phản ứng mạnh với H₂O nên người ta dùng natri làm khan các dung môi hữu cơ, chẳng hạn làm khan ete - là chất không phản ứng với natri.

(9) Không những phản ứng mạnh với H₂O, mà còn giải phóng H₂ ra khỏi rượu : 2Na + 2C₂H₅OH → 2C₂H₅ONa + H₂ ↑

(10). Trong amoniac khô, các kim loại kiềm tạo ra các amidiua. Natri phản ứng ở 350⁰C tạo ra natri amidiua (tức xodamit) :

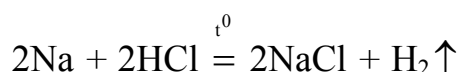
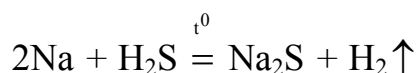


sản phẩm bị nước nóng phân hủy thành amoniac do ion amida phản ứng với H₂O:

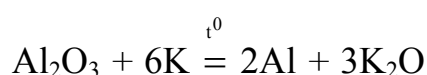
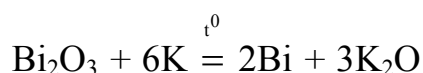
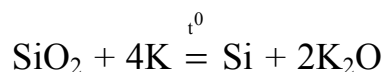


(11) Không những chỉ phản ứng với các axit mạnh để tạo ra H₂ mà còn có thể thay thế hiđrô trong các axit hữu cơ để tạo muối lớn như NaCH₃COO, C₆H₅COONa.

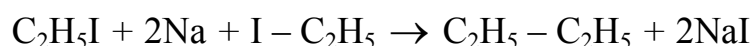
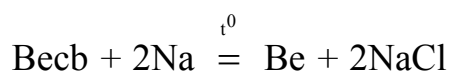
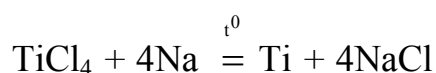
Khi đun nóng hiđrô sunfua hoặc nung trong hiđrô clorua, các kim loại kiềm đều tạo ra muối sunfua và clorua tương ứng:



Oxit của một số kim loại và phi kim loại cũng bị khử bởi các kim loại kiềm :



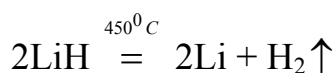
Một số muối clorua cũng bị khử tương tự tạo thành nguyên tố, hoặc một số ankyl halogenua tạo thành hiđrocacbon :



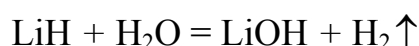
2.6. Hidrua của các kim loại kiềm

(1) Trong số hidrua của các kim loại kiềm thì LiH là bền hơn cả, độ bền tương tự hidrua của các kim loại kiềm thổ.

Liti hidrua là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở 680⁰C và phân hủy trong chân không ở 450⁰C.



và bị H₂O phân hủy :



Ở trạng thái nóng chảy, LiH dẫn điện, và khi điện phân thu được Li ở catot và H₂ ở anot, chứng tỏ LiH là hợp chất ion.

(2) Hidrua của các kim loại kiềm còn lại cũng được điều chế bằng cách cho H₂ tác dụng trực tiếp với kim loại nhưng khó khăn hơn nhiều so với LiH. Độ bền nhiệt giảm dần từ NaH đến CsH, nhiệt tạo thành giảm dần.

Hiđrua các kim loại kiềm khác đều bị H₂O phân hủy tương tự LiH. Tất cả đều là chất rắn, kết tinh theo dạng tinh thể muối ăn, có độ dài *a* (khoảng cách giữa hạt nhân của Li và H) trong tinh thể như sau:

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
Nhiệt tạo thành (kJ / mol)	90,37	53,55	41,00	-	-
Độ dài <i>a</i> (Å)	4,085	4,880	5,700	6,037	6,376

2. 7. Oxit của các kim loại kiềm

(1) Khi hóa hợp với oxi, các kim loại kiềm tạo ra các oxit thường (M₂¹O), peoxit (M₂¹O₂ và Supeoxit (M¹O₂).

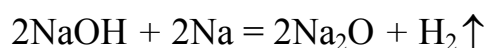
M ₂ O	Li ₂ O trắng	Na ₂ O trắng	K ₂ O trắng	Rb ₂ O vàng nhạt	Cs ₂ O da cam
M ₂ O ₂	Li ₂ O ₂ trắng	Na ₂ O ₂ vàng nhạt	K ₂ O ₂ vàng da cam	Rb ₂ O ₂ nâu tối	Cs ₂ O ₂ vàng
MO ₂	—	—	KO ₂ vàng thẫm	RbO ₂ vàng thẫm	CsO ₂ vàng thẫm

(2) Oxit thường M₂O. Như trên đã nêu, ở nhiệt độ thường hoặc khi nung trong không khí hay trong oxi, lai tạo ra oxit thường Li₂O, còn các kim loại khác chủ yếu tạo ra peoxit hoặc supeoxit.

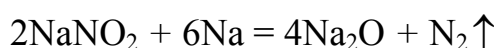
Li₂O tinh khiết có thể được điều chế bằng cách nung LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ trong luồng khí H² ở 800⁰C.

Li₂O có thể bị khử bởi C, CO và H₂ tạo ra lại. Li₂O hóa hợp chậm với H₂O tạo ra LiOH.

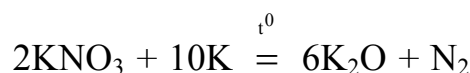
Na₂O thường được tạo ra một ít lẫn với Na₂O₂ khi đốt cháy natri. Ở dạng tinh khiết được điều chế bằng cách nung Na₂O₂ hoặc NaOH với natri kim loại:



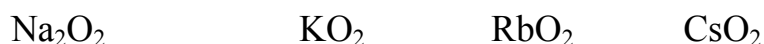
Natri cũng được tạo ra khi đốt lượng dư natri kim loại trong oxi, rõ ràng ban đầu đã tạo ra Na₂O₂, sau đó Na₂O₂ đã phản ứng với lượng natri dư. Nó cũng được tạo ra khi nung NaNO₂ với Na :



Các oxit của các kim loại kiềm còn lại cũng có thể điều chế bằng cách đun nóng peoxit, hidroxit, nitrit, nitrat với kim loại tương ứng lượng tự Na₂O, ví dụ:



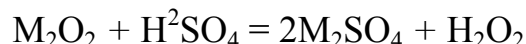
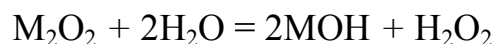
(3) Peoxit M₂O₂ và supeoxit MO₂. Khi đốt cháy các kim loại kiềm trong oxi dư tạo nên các chất :



Nói Chung, các peoxit và supeoxit đều bền với nhiệt, không bị phân hủy khi nung chảy.

Tất cả đều hút ẩm mạnh và bị chảy rữa trong không khí.

Các supeoxit đều là chất dễ bay hơi. Chúng đều tác dụng mạnh với H₂O hoặc với axit:



với Supeoxit còn tạo ra O₂:

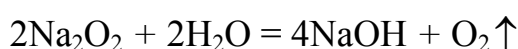


các peoxit và supeoxit đều là chất oxi hóa mạnh.

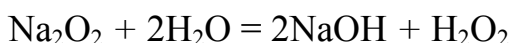
(4) Na₂O₂ là Chất cở nhiều ứng dụng trong thực tế. Trong kỹ thuật được điều chế bằng cách nung natri kim loại trong chén bằng nhôm ở 180⁰C với oxi hay không khí khô.

Là chất rắn màu hơi vàng (do có lẫn tạp chất). Nóng chảy ở 460⁰C và phân hủy rõ rệt ở gần 600⁰C.

Na₂O₂ tác dụng mạnh với H₂O và phát nhiều nhiệt do tạo ra hiđrat Na₂O₂.8H₂O và sau đó bị thủy phân tạo ra O₂:

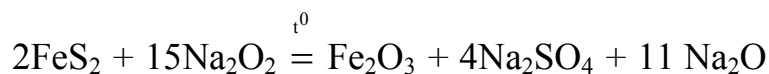


còn ở nhiệt độ thấp hay trong dung dịch loãng thì bị phân hủy tạo ra H₂O₂ :

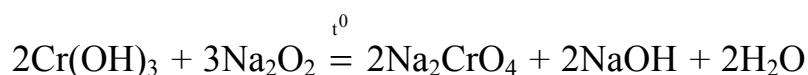


Na₂O₂ là Chất oxi hóa mạnh. Các chất dễ cháy như rom, bông, bột than, bột nhôm, lưu huỳnh, bị bốc cháy và gây nổ khi tiếp xúc với Na₂O₂. Các Chất hữu cơ như ete, axit axetic, nitro benzen, glixerin có lẫn nước trộn với Na₂O₂ cũng gây nổ mạnh.

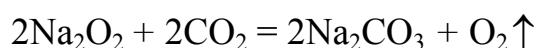
Trong hóa học phân tích, dùng để phá quặng sunfua bằng cách nấu nóng chảy quặng với hỗn hợp gồm Na₂O₂ và Na₂CO₃ trong chén bằng bạc :



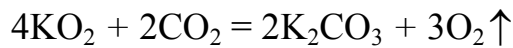
Hoặc chuyển Cr(OH)₃ thành cromat:



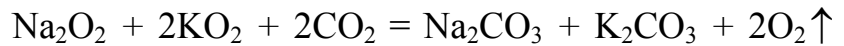
Phản ứng với CO tạo ra Na₂CO₃ và với CO₂ tạo ra O₂ nhưng với dung dịch CO₂ tạo ra H₂O₂ :



(5) Kim supeoxit KO₂ là chất rắn màu vàng, hút ẩm mạnh nên chảy rữa trong không khí, dễ bị H₂O, khí CO₂ và axit loãng phân hủy giải phóng O₂:



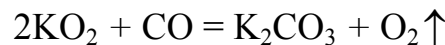
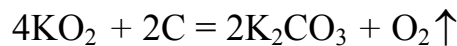
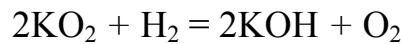
Dựa Vào phản ứng CO_2 người ta đã dùng hỗn hợp Na_2O_2 Và KO_2 với tỉ lệ 1 : 2 về số mol làm nguồn tái sinh O_2 trong các bình lặn và trong tàu ngầm:



Trong chân không, KO_2 bị phân hủy tạo ra K_2O_2 và sau đó tạo ra K_2O :



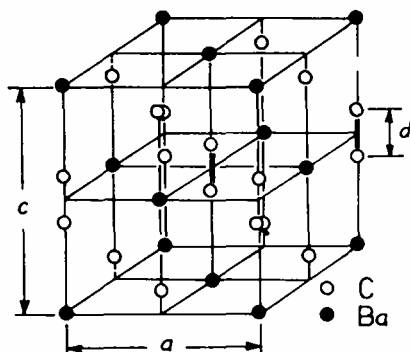
KO_2 là Chất ôxi hóa mạnh, tác dụng mạnh với H_2 , C, CO, NO và các chất hữu cơ:



Trước kia, supeoxit của các kim loại kiềm được xem như là tetraoxit dạng M_2^1O_4 ; tuy nhiên việc khảo sát bằng tia Ronghen (V. Caxatokin - 1936 và Klemm - 1939) đã cho thấy mạng lưới tinh thể của KO_2 giống mạng lưới tinh thể của BaO_2 và của BaC_2 (hình 17) nghĩa là hình thành bởi những ion K^+ và O_2^- Ion O_2 có tính thuận từ nghĩa là có một electron độc thân. Pauling đã giả thiết trong ion O_2^- có một liên kết đơn và một liên kết ba electron:



(6) Ngoài những hợp chất peoxit, các kim loại kiềm còn tạo ra các hợp chất oxit có chứa ion O_3^- trong mạng lưới tinh thể, gọi là các *ozollit*. Người ta đã biết được các ozonit như KO_3 , RbO_3 và của amoni NH_4O_3 trong đó được nghiên cứu kỹ hơn cả là KO_3 .

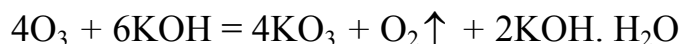


Hình 17. Tế bào nguyên tố mạng tinh thể BaC_2 :

$$a = 6,22 \text{ \AA}; c = 7,06 \text{ \AA}; d = 1,4 \text{ \AA}.$$

Kaliozonit được tạo nên khi cho khí O_3 ới qua KOH bột ở nhiệt độ thấp từ

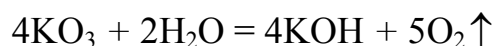
- 50C đến -100C , nước tạo ra liên kết với KOH rắn dư :



KO₃ là chất tinh thể màu đỏ da cam và là chất oxi hóa mạnh. Ở nhiệt độ thường bị phân hủy :



Nước cũng phân hủy mạnh KO₃ tạo ra oxi :



2.8. Hidroxit các kim loại kiềm

(1) Hidroxit các kim loại kiềm đều là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở nhiệt độ tương đối thấp, tạo ra chất lỏng linh động và trong suốt.

Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, nhiệt tạo thành từ các nguyên tố như sau :

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Nhiệt độ nóng chảy (° C)	450	328	360	300	275
Nhiệt độ sôi (° C)	-	1390	1324	-	-
Nhiệt tạo thành (kj / mol ở 25° C)	- 485,3	-428	-424,2	- 423,4	-419,6

Ở trạng thái nóng chảy, hidroxit kim loại kiềm ăn mòn thủy tinh, sứ và khi có một chất oxi hóa (ngay cả oxi không khí) ăn mòn được cả platin, paladi tạo ra anion phức, ví dụ K₂[Pt(OH)₆]; do đó không dùng chén platin để nấu chảy các hidroxit trên, trong phòng thí nghiệm dùng chén bằng bạc, còn trong kỹ thuật dùng dụng cụ bằng sắt.

Khi đun nóng đến nhiệt độ cao, không bị phân hủy trừ trường hợp LiOH bị mất nước ở gần 600⁰C :



điều đó đã được giải thích bằng cách cho rằng ion Li⁺ có kích thước bé, lại chỉ có hai electron, nên đã hút mạnh oxi hơn so với những ion kim loại kiềm khác.

Hidroxit các kim loại kiềm đều dễ tan trong nước và thoát ra nhiều nhiệt, trừ trường hợp LiOH ít tan hơn. Quá trình tan hầu như chúng bị phân ly hoàn toàn theo phương trình MOH = M⁺ + OH⁻ nên chúng đều là những bazơ mạnh nhất trong tất cả các bazơ. Tính bazơ tăng từ LiOH đến CsOH. Tuy nhiên trong cùng một chất, khi nồng độ tăng thì độ điện ly giảm do lực giữa các ion

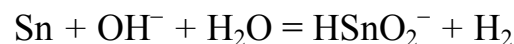
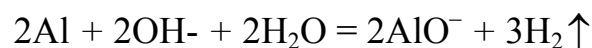
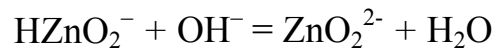
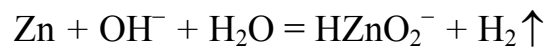
	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Nhiệt hòa tan (kJ / mol)	20,08	43,51	55,23	61,53	70,29
Độ tan (mol/l) ở 15° C	5,3	26,4	19,1	17,9	25,8

Độ tan (mol / l) d 30° C	5,4	29,8	22,6	16,9	20,2
-----------------------------	-----	------	------	------	------

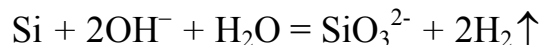
Khi hòa tan, các hiđroxit trên phát ra nhiều nhiệt là do quá trình hiđrat hóa các ion kim loại kiềm. Hiđroxit kim loại kiềm có thể tạo nên các hiđrat có thể tách ra ở dạng tinh thể, chẳng hạn LiOH, NaOH tách ra khỏi dung dịch với một số phân tử H₂O. KOH tách ra ở dạng KOH.H₂O, KOH.2H₂O, KOH.4H₂O trong đó dạng KOH . 2H₂O bền ở nhiệt độ thường; NaOH ở dạng NaOH.H₂O, NaOH.2H₂O.

Các hiđroxit trên cũng có khả năng tan trong rượu.

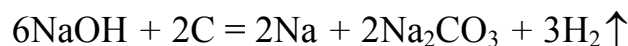
(2) Là những chất kiềm mạnh, tương tác với một số kim loại như Zn, Al, Sn :



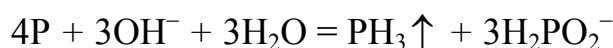
Tương tác với một số phi kim như Si, C, P,S, halogen :



Carbon khử NaOH nóng chảy tạo ra Na và muối cacbonat:

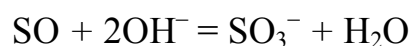
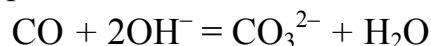


Photpho trắng (không phải photpho đỏ) phản ứng với dung dịch kiềm đặc tạo ra photphin và nam hiđrophotphin (các nguyên tố khác trong nhóm VA không phản ứng):

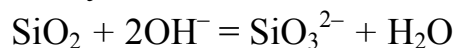


Tác dụng với axit và oxit tạo thành muối.

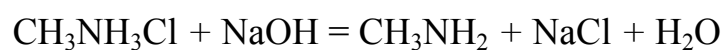
Hấp thụ CO₂, SO₂ tạo ra muối cacbonat hoặc sunfit :



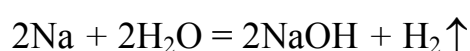
Ăn mòn sứ và thủy tinh tạo ra silicat:



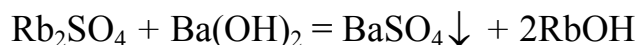
Tác dụng với một số muối tạo ra kết tủa hiđroxit của các kim loại đó như Mg(OH)₂, Cu(OH)₂... hoặc tạo ra những bazơ yếu như :



(3) Khi cần một lượng nhỏ hiđroxit rất tinh khiết người ta cho kim loại kiềm tác dụng với H₂O:

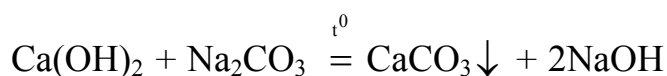


Trong thực tế, người ta dùng phương pháp điện phân dung dịch muối clorua các kim loại kiềm và thu được hidroxit tương ứng ở khu vực catot, hoặc dùng phương pháp trao đổi kép giữa muối của kim loại kiềm và hidroxit kim loại kiềm thô. Phương pháp này không chỉ điều chế NaOH mà còn dùng điều chế RbOH và CsOH :

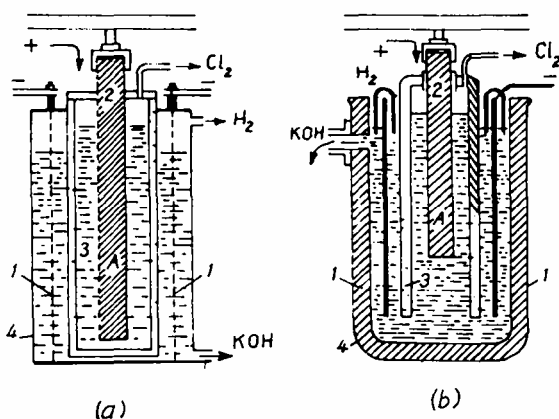


(4) Trong các hidroxit của các kim loại kiềm thì NaOH là quan trọng nhất được dùng trong nhiều ngành công nghiệp do đó được sản xuất với qui mô lớn, chẳng hạn dùng để sản xuất xà phòng, dùng trong ngành sản xuất giấy, tơ nhân tạo, chế biến dầu mỏ, phẩm nhuộm, dược phẩm.v.v...

NaOH được điều chế trong công nghiệp bằng cách cho xon tác dụng với nước vôi :



Phương pháp này cho phép chuyển xút (xôđa) thành NaOH, nên NaOH được gọi là xút ăn da hay xôđa ăn da. NaOH điều chế bằng phương pháp này còn lẫn nhiều nước vôi.



Hình 18 . Thiết bị điện phân điều chế NaOH :
 (a) phương pháp màng ngăn;
 (b) phương pháp chuông;
 1. catot ;
 2. anot ;
 3. màng ngăn(a) ; chuông úp (b);
 4. thùng điện phân.

Ngày nay người ta dùng phương pháp điện phân dung dịch NaCl bão hòa với dương cực bằng than chì và âm cực bằng thép. Khí H₂ thoát ra ở cực âm và khí clo thoát ra ở cực dương, còn lại trong dung dịch thu được ở cực âm là ion Na⁺ và OH⁻ :



Để ngăn không cho khí clo tiếp xúc với dung dịch NaOH, người ta đã dùng màng ngăn bằng lưới sắt phủ amiăng bao quanh cực dương.

Dung dịch thu được có chứa 8% NaOH còn lẫn rất nhiều NaCl, vì vậy khi cô dung dịch, NaCl có độ hòa tan bé hơn nên đã kết tinh trước, cô lặp nhiều lần thu được NaOH có hàm lượng cao.

KOH cũng như NaOH, dễ tan trong nước, trong metanol và etanol. Trong kỹ thuật cũng điều chế KOH bằng cách cho K₂CO₃ tác dụng với nước vôi hoặc điện phân dung dịch KCl có màng ngăn. Khi làm bay hơi dung dịch cũng có thể thu được KOH rắn, nhưng thường dùng trực tiếp dung dịch đặc khoảng 50%.

Kali hidroxit được dùng chủ yếu trong công nghiệp sản xuất xà phòng

mềm, làm khô các khí. hấp thụ khí CO₂...

2.9. Muối của các kim loại kiềm

(1). các muối của các kim loại kiềm đều không có màu, trừ trường hợp anion có màu, ví dụ muối KMnO₄ có màu tím là màu của con MnO₄⁻.

Đại đa số các muối của kim loại kiềm đều dễ tan trong nước, trừ trường hợp một số muối của liti là tương đối khó tan. Dung dịch trong nước của các muối này hầu như điện li hoàn toàn và đều chứa ion kim loại kiềm không màu.

Những muối ít tan của kim loại kiềm thường là những muối có chứa anion có kích thước lớn của các kim loại kiềm nặng. Sau đây là tích số tan của một số muối thuộc loại đó :

Tích số tan (T_t) của một số muối kim loại kiềm

	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
ClO ₄ ⁻	1,1. 10 ⁻²	5,0. 10 ⁻³	4. 10 ⁻³
MnO ₄ ⁻	-	2,9. 10 ⁻³	9,1. 10 ⁻⁵
IO ₄	8,3. 10 ⁻⁴	5,5. 10 ⁻⁴	4,4. 10 ⁻³
PtCl ₆ ²⁻	1,4. 10 ⁻⁶	9,0. 10 ⁻⁸	3,0. 10 ⁻⁸
CO(NO ₂) ₆ ³⁻ (1)	4,3. 10 ⁻¹⁰	1,48. 10 ⁻¹⁵	5,8. 10 ⁻¹⁶
B(C ₆ H ₆) ₄ ⁻ (2)	2,25. 10 ⁻⁸	-	-

(1) ion hexanitro cobantiat

(2) ion tetra phenylborat.

Một số muối kép kim loại kiềm lại rất khó tan như kali uranyl ascnat UO₂KAsO₄ (T_t = 2,5. 10⁻²³) kim uranyl photphat UO₂KPO₄(T_t=7,8. 10⁻²⁴); natri uranyl asenat (T_t=1,3.10⁻²²); natri kẽm uranyl axetat ZnUO₂(CH₃COO)₉.6H₂O kết tủa hoàn toàn trong dung dịch axit axctic loãng.

Khi kết tinh từ dung dịch, các muối kim loại kiềm hầu như không tạo ra dạng hydrat tinh thể trừ một số muối của liti và nam như LiCl.H₂O, LiNO₃.H₂O, NaCl.2H₂O...

Các muối của kim loại kiềm thường có nhiệt độ nóng chảy cao và dẫn điện khi nóng chảy.

(2) Để điều chế các muối của các kim loại kiềm người ta đã chế hóa từ các khoáng chất có trong thiên nhiên.

Các muối natri và kali - chế hóa từ khoáng chất clorua; muối liti - chế hóa quặng chuyển thành dạng muối cacbonat, muối này khó tan nên dễ thu được ở dạng tinh khiết và từ đó dùng axit phân hủy thu được các muối khác nhau.

Rubiđi và xezi là những nguyên tố phân tán lẫn trong quặng của liti hoặc kali, do đó các muối của rubi và xezi thu được từ nước cái của quặng xinvinít KCl. MgCl.6H₂O.

2.10. Halogenua của kim loại kiềm

(1) Halogenua của các kim loại kiềm đều là những chất ở dạng tinh thể không màu. Tất cả đều là hợp chất ion, trừ LiI có một phần cộng hóa trị vì ion I⁻ có kích thước lớn dễ bị cực hóa đồng thời con Li⁺ lại có kích thước bé nên lại có tác dụng cực hóa lớn.

Trừ LiF ($T_m = 3,8 \cdot 10^3$), các halogenua khác đều dễ tan trong nước (bảng 10).

Bảng 10. Độ tan của các halogenua kim loại kiềm (mol/l ở 180 C)

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li	0,1	18,6	20,3	12,2
Na ⁺	1,1	5,8	8,6	11,8
K ⁺	15,9	4,5	5,4	8,6
Rb ⁺	12,5	7,2	6,5	7,2
Cs ⁻	24,2	10,9	5,6	2,8

Từ bảng trên nhận thấy độ tan của các florua tăng từ LiF đến CSF, còn các halogenua còn lại - nhìn chung - độ tan giảm.

Nói chung, độ hòa tan các chất phụ thuộc hai yếu tố chính là năng lượng mạng lưới của các chất và nhiệt hydrat hóa của cation. Năng lượng mạng lưới của các halogenua kim loại kiềm và nhiệt hydrat hóa của các ion kim loại kiềm nêu trong bảng 11 ; 12 dưới đây:

Bảng 11. Năng lượng mạng lưới các halogenua kim loại kiềm (kj/mol)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	991,6	891,2	786,6	753,1	728,0
Cl ⁻	815,9	753,1	686,2	661,0	635,9
Br ⁻	774,0	719,6	656,9	636,0	610,8
I ⁻	715,5	669,4	623,4	598,3	581,5

Bảng12 Năng lượng hydrat hóa các cation kim loại kiềm (kj / mol)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Bán kính ion (Å)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
Năng lượng hydrat hóa (kJ / mol)	506	397	313	288	255

Từ trên, theo chiều tăng từ Li⁺ đến Cs⁺ năng lượng mạng lưới giảm và năng lượng hydrat hóa cũng giảm xuống.

Trong các nghĩa ới từ Li⁺ đến Cs⁺, năng lượng mạng lưới giảm xuống nhanh chóng nên độ hòa tan tăng; trái lại trong các halogenua khác, độ hòa tan các muối đó lại giảm do năng lượng hydrat hóa giảm.

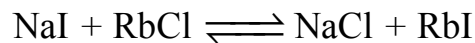
Độ tan các halogenua kim loại tăng khi tăng nhiệt độ (hình 19). Người ta lợi dụng khả năng này để tách các muối clorua khỏi hỗn hợp. Ví dụ độ hòa tan của NaCl và KCl có giá trị sau (gam/100gam H₂O):

t ^o C	0	10	20	30	50	70	90	100
NaCl	35,6	35,7	35,8	36,0	36,7	37,5	38,5	39,1
KCl	28,5	32,0	34,7	37,4	42,8	48,3	53,8	56,6

Khi đun nóng đến gần nhiệt độ sôi của nước, độ hòa tan của KCl cao hơn NaCl, nhưng khi làm lạnh độ hòa tan của KCl lại bé hơn NaCl, nên có thể tách KCl khỏi hỗn hợp với NaCl. Khi kết tinh từ dung dịch, đa số các halogenua đều tách ra ở trạng thái khan trừ các muối sau đây ở dạng hidrat: LiCl.H₂O, LiBr.2H₂O, LiI.H₂O, LiI.3H₂O, NaBr.2H₂O, KF.2H₂O, KF.4H₂O, RbF. 1,5H₂O.

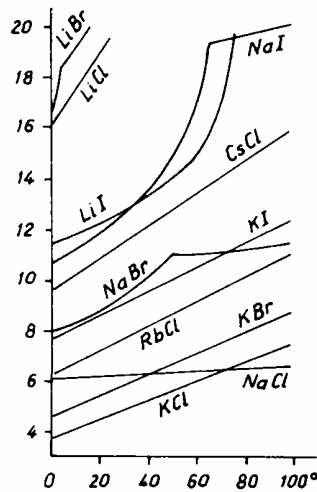
T_{nc} và T_s của các halogenua kim loại kiềm đều cao và giảm dần (bảng 13).

Khi đun nóng chảy hỗn hợp gồm hai halogenua kim loại kiềm bất kỳ, sẽ có phản ứng trao đổi: $AX + BX \rightleftharpoons AY + BX$, cân bằng đó sẽ chuyển dịch về phía tạo ra hai muối trong đó có một phân tử gồm các ion nhỏ hơn và một phân tử gồm các ion lớn hơn. Ví dụ:



Bảng 13. Nhiệt độ nóng chảy (T_{nc}) và nhiệt độ sôi (T_s) của các halogenua kim loại kiềm ($^{\circ}C$)

		F ⁻	Cl ⁻	<i>Br⁻</i>	I ⁻
Li ⁺	T_{nc}	842	606	549	453
	T_s	1676	1382	1310	1170
Na ⁺	T_{nc}	995	800	740	610
	T_s	1702	1454	1393	1300
K ⁺	T_{nc}	856	768	728	682
	T_s	1505	1417	1376	1330
Rb ⁺	T_{nc}	780	717	681	642
	T_s	1410	1883	1350	1305
Cs ⁺	T_{nc}	684	638	627	621
	T_s	1251	1303	1300	1280



Hình 19. Độ tan của các halogenua
MX (mol/lit H₂O)

(2) Natri clorua (NaCl) là muối quan trọng nhất trong các halogenua của kim loại kiềm. NaCl là hợp chất ion, tinh thể có mạng lập phương tâm diện.

Trong thiên nhiên, NaCl có trong nước biển khoảng 2,7% theo khối lượng; có trong muối mỏ, những mỏ muối lớn có lớp dày đến 1000m hoặc lớn hơn. Cũng như KCl, NaCl tinh thể có độ trong suốt cao đối với tia hồng ngoại và tia hồng ngoại nên được dùng chế tạo một số dụng cụ quang học .

Khi nóng chảy, một phần NaCl bay hơi nhưng mức độ kém hơn so với KCl. Người ta đã xác định được ở 800⁰C, áp suất hơi của NaCl là 1 mmHg; còn KCl ở 800⁰C là 4,5 mmHg .

Người ta khai thác muối ăn từ nước biển bằng cách đun nóng hoặc bằng cách phơi nắng; muối ăn cũng có thể khai thác từ muối mỏ bằng phương pháp ngâm , bằng cách hòa tan ngâm sau đó bơm dung dịch lên rồi kết tinh lại.

Để điều chế NaCl tinh khiết từ muối ăn kỹ thuật , người ta đã cho khí HCl sục qua dung dịch muối ăn bão hòa, vì độ hòa tan của NaCl giảm khi có mặt của NaOH, HCl, CaCl ... NaCl có vị mặn , dùng làm thức ăn cho người và gia súc (nên gọi là muối ăn). Muối ăn tinh khiết không hút ẩm, nhưng muối biển lại bị chảy rữa trong không khí do lẫn tạp chất như MgSO₄ , CaCl₂...

NaCl rất cần cho cơ thể , trong huyết thanh của người có chứa khoảng 0,08 % NaCl.

Trong y khoa dùng dung dịch NaCl 0,9 % (dung dịch đẳng trương) trong các trường hợp chảy máu nhiều, ỉa chảy mất nước ... và dung dịch NaCl 10 - 20% (gọi là dung dịch ưu trương) trong các trường hợp đi tả mất nước quá nhiều, ngoài ra còn dùng để rửa và đắp các vết thương có mủ . v. v...

Trong công nghiệp NaCl dùng để điều chế Na, Cl₂, HCl, NaCl và trong nhiều ngành khác như nhuộm, thuộc da...

(3) Các halogenua khác

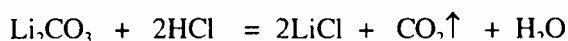
Kali clorua (KCl) tinh khiết là chất không màu; tinh thể trong suốt, không hút ẩm.

Trong công nghiệp, KCl được điều chế từ các khoáng chất cacnalit KCl.MgCl.6H₂O bằng cách hòa tan trong nước sau đó làm bay hơi, KCl có độ tan bé hơn nên tách ra ở dạng tinh thể trước.

Trong kỹ thuật, KCl cũng được điều chế từ khoáng chất xinvinit (NaCl.KCl) bằng cách hòa tan xinvinit trong dung dịch bão hòa muối ăn khi đun nóng, sau khi để nguội KCl sẽ kết tinh.

KCl có giá trị lớn vì là thành phần chính của phân kali.

Liti clorua (LiCl) không màu, bay hơi rõ rệt ở nhiệt độ nung nóng đỏ. Được điều chế bằng cách cho axit HCl tác dụng với muối cacbonat:

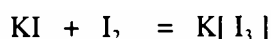


Rubiđi clorua (RbCl) và xezit clorua (CsCl) đều kết tinh theo kiểu lập phương và đều được điều chế bằng cách cho HCl tác dụng với muối cacbonat tương ứng; hoặc bằng cách phân hủy hợp chất cloroplatinat của chúng.

Kali bromua (KBr) tinh thể không màu, được dùng làm thuốc an thần, động kinh.

Kali iotua (KI) cũng là tinh thể không màu, dễ hút ẩm, chảy nước có màu vàng nâu.

Dung dịch KI trong nước có khả năng hòa tan được iot do phản ứng:

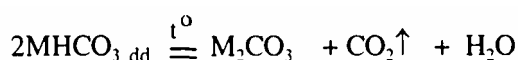


2.11. Cacbonat của kim loại kiềm

(1) các kim loại kiềm tạo ra hai loại muối là hidrocacbonat MHCO₃ và cacbonat M₂CO₃. Người ta đã biết được tất cả các hidrocacbonat của kim loại kiềm ở trạng thái rắn trừ liti hidrocacbonat chỉ được biết trong dung dịch nước.

Tất cả các hidrocacbonat của kim loại kiềm đều dễ tan, trong đó NaHCO₃ ít tan. Dung dịch của chúng có môi trường kiềm rất yếu (hình 20).

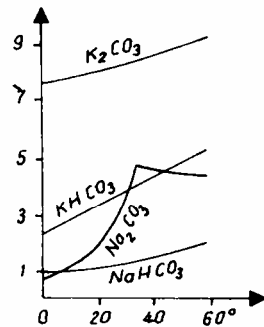
Khi đun nóng dung dịch, MHCO₃ bị phân hủy dần thoát ra CO₂ và dung dịch trở nên kiềm mạnh:



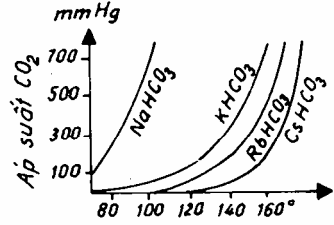
Ở ngay nhiệt độ thường, nếu không khí không chứa CO₂, MHCO₃ trong dung dịch cũng dần dần bị phân hủy.

Ở trạng thái khô, MHCO₃ là những tinh thể nhỏ không ngậm nước, bền ở

nhệt độ thường, khi đun nóng chúng dễ bị phân hủy tạo thành muối M_2CO_3 như đã nêu trên. Độ bền nhiệt tăng lên rõ rệt từ Na đến Cs (hình 21).

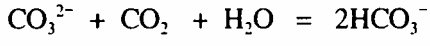


Hình 20 . Độ tan của muối cacbonat và hidrocacbonat của natri và kali (mol / l H₂O).

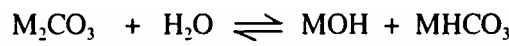


Hình 21 . Áp suất phân ly của các hidrocacbonat.

Muối hidrocacbonat được tạo ra khi cho khí CO_2 tác dụng với muối cacbonat:



(2)' Các muối cacbonat của kim loại kiềm đều tan , dung dịch đều có tính kiềm mạnh do Phản ứng thủy Phân ;

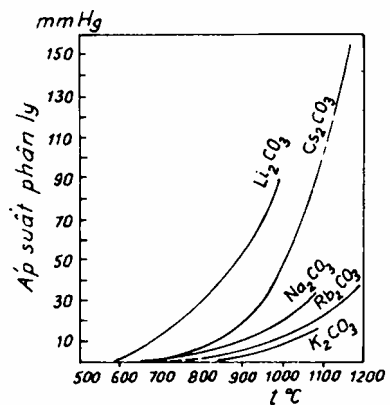
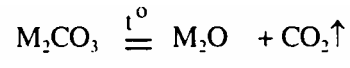


Độ hòa tan tăng theo số thứ tự nguyên tố; Li_2CO_3 ít tan ($T_m = 3,98 \cdot 10^{-3}$); ở nhiệt độ thường độ tan của Li_2CO_3 là 0,17 mol/l và giảm xuống khi nhiệt độ tăng.

Các muối cacbonat M_2CO_3 rất bền đối với nhiệt. Ở nhiệt độ nóng chảy (trong khí quyển CO_2) vẫn chưa bị phân hủy:

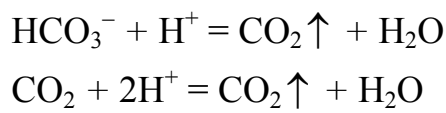
	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
T_{nc} (°C)	735	852	894	837	-

Nhưng khi nung ở nhiệt độ cao hơn, các muối đó bị phân hủy thành oxit và khí CO_2 :

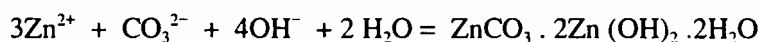
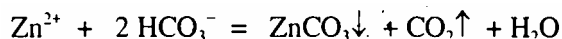


Hình 22. Áp suất phân ly của muối cacbonat kim loại kiềm .

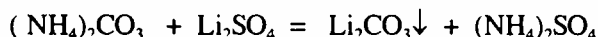
Độ bền với nhiệt của chúng tăng từ Li_2CO_3 đến K_2CO_3 và giảm xuống từ K_2CO_3 đến Cs_2CO_3 (hình cả hai loại muối hidrocacbonat và cacbonat đều bị axit mạnh phân hủy tạo ra khí CO_2):



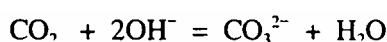
Dung dịch muối cacbonat có tính kiềm mạnh hơn nên khi tác dụng với muối của một số kim loại, muối cacbonat kim loại kiềm tạo ra muối cacbonat bazơ của kim loại đó, còn muối hidrocacbonat tạo ra muối trung tính:



Trong các muối cacbonat kim loại kiềm thì Li_2CO_3 giống với muối cacbonat kim loại kiềm thổ, có thể được điều chế bằng cách cho amoni cacbonat tác dụng với Li_2SO_4 hoặc một số muối khác:



Còn các muối kim loại kiềm khác điều chế bằng cách cho CO_2 tác dụng với hidroxit:



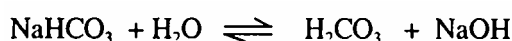
Trong thực tế, muối NaHCO_3 và Na_2CO_3 là có nhiều ứng dụng.

(3) Natri hidrocacbonat (NaHCO_3) là chất bột tinh thể màu trắng gồm những ion Na^+ và HCO_3^- . Các ion HCO_3^- liên kết với nhau bằng liên kết hiđro.

NaHCO_3 tan trong nước tạo ra môi trường kiềm rất yếu:

$t^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60
Độ tan (g/100g H_2O)	6,9	8,15	9,6	11,1	12,7	14,5	16,4

Dung dịch NaHCO_3 có thể làm thay đổi màu quỳ tím hoặc metyl da cam nhưng không làm thay đổi màu của dung dịch phenolftalein (0°C):



NaHCO_3 bị phân hủy mạnh ở 350 - 4000 C theo phương trình:

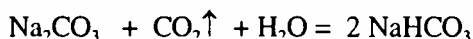


Ở nhiệt độ phòng, dung dịch NaHCO_3 cũng bị mất một lượng CO_2 đáng kể, còn khi đun nóng dung dịch đó trên 700c thì phân hủy mạnh hơn.

NaHCO_3 có thể được điều chế bằng cách cho khí CO_2 tác dụng với dung dịch NaOH :



hoặc cho khí CO_2 qua dung dịch lạnh bão hòa Na_2CO_3 :



NaHCO_3 được dùng trong y khoa chữa bệnh dạ dày và ruột do thừa axit, dễ tiêu, giải độc do axit, chứng nôn óẹ. Cũng được dùng trong công nghiệp thực phẩm làm chất gây xốp cho các loại bánh.

(4) Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan là chất bột màu trắng ẩm và nóng chảy ở

852⁰C . Cao hơn 852⁰C, bắt đầu bị phân hủy (hình 22).

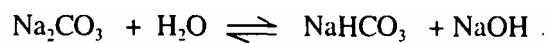
Dễ tan trong nước , quá trình tan phát nhiều nhiệt do sự tạo thành hiđrat. Từ dung dịch, ở nhiệt độ dưới 32,5⁰C, nam cacbonat kết tinh ở dạng Na₂CO₃.10H₂O.

Giữa khoảng 32,5 ÷ 37,5⁰C, Na₂CO₃.10H₂O mất nước kết tinh biến thành dạng heptahidrat Na₂CO₃.7H₂O ; trên 37,5⁰C biến thành monohidrat Na₂CO₃.H₂O và đến 107⁰C mất nước hoàn toàn tạo thành Na₂CO₃ khan (hình 23).

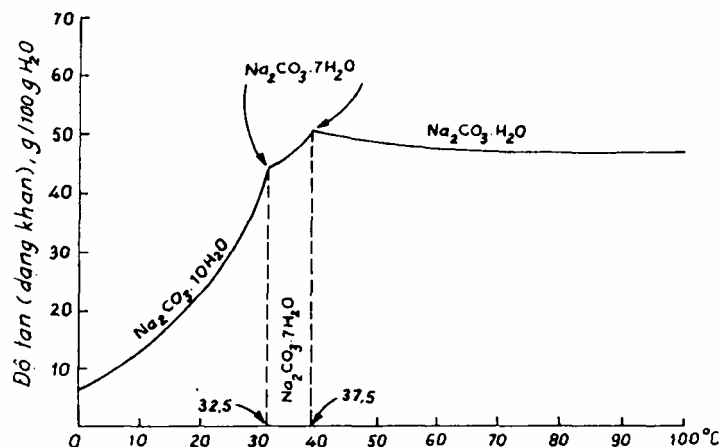
Từ hình 23 cho thấy độ tan của Na₂CO₃ .10H₂O tăng lên theo nhiệt độ còn độ tan của Na₂CO₃. H₂O lại giảm xuống.

Na₂CO₃.10H₂O lên hoa nhanh ngoài không khí tạo thành bột trắng Na₂CO₃.5H₂O.

Khi tan trong nước Na₂CO₃ bị thủy phân làm cho dung dịch có tính kiềm:



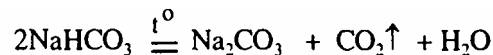
với dung dịch 6N có pa = 12,8; dung dịch 1N có pH = 12,3; dung dịch 0,1 N có pH = 10,9 .



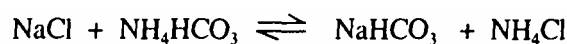
Hình 23. Đường cong độ tan của natri cacbonat .

Na₂CO₃.H₂O là những tinh thể trắng dạng hình thoi, mất nước ở 470C ngoài không khí.

Na₂CO₃ tinh khiết được điều chế bằng cách nhiệt phân NaHCO₃



Trong công nghiệp người ta điều chế Na₂CO₃ bằng phương pháp Xonvay(E. Sonvay, 1838 - 1922 - người Bỉ) đề ra năm 1864 bằng phản ứng:

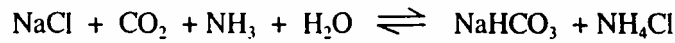


Thực chất phản ứng trên là thuận nghịch , độ hòa tan các chất trên ở 20⁰C có giá trị như sau:

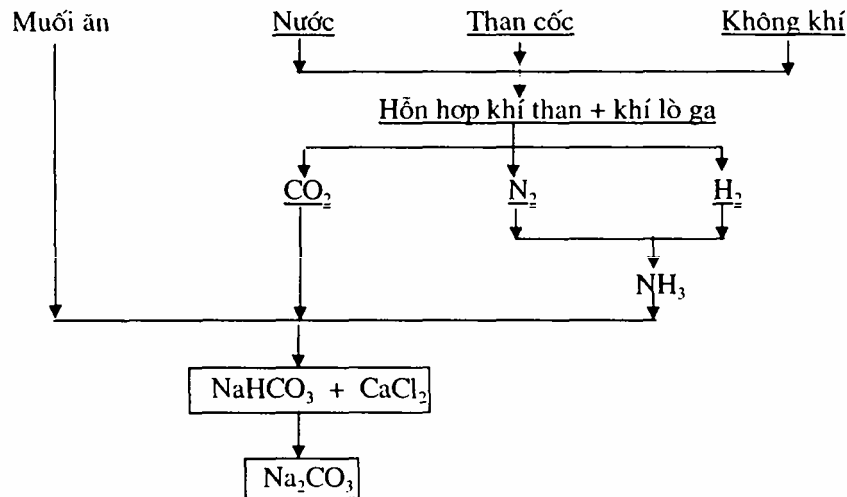
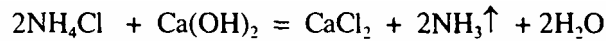
	NaCl	NH ₄ HCO ₃	NaHCO ₃	NH ₄ Cl
Độ tan (g/100gH ₂ O)	36	21	9,6	37,2

Như vậy NaHCO₃ ít rắn hơn nên cân bằng chuyển sang phải.

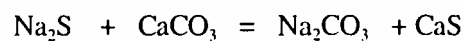
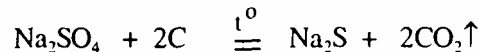
Trong thực tế, người ta cho khí NH₃ rồi khí CO₂ qua dung dịch NaCl bão hòa:



Lọc tách NaHCO₃ rồi nung nóng chuyển thành Na₂CO₃ khan. Khí CO₂ thu được từ quá trình này được đưa lại vào quá trình sản xuất. Sản phẩm phụ NH₄Cl lại cho phản ứng với vôi tôi để tái sinh khí NH₃ cũng được đưa lại quá trình sản xuất

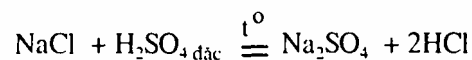


Người ta cũng điều chế Na₂CO₃ từ Na₂SO₄ bằng phương pháp Lơ Bông (N. Le Blanc - 1791) khi nung chảy hỗn hợp Na₂SO₄ với vôi và than ở 1000⁰C. Phản ứng xảy ra như sau:

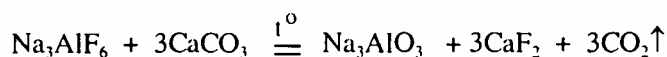


Na₂CO₃ tách ra khỏi hỗn hợp với CaS khó tan bằng cách chế hóa với nước. CaS có thể dùng để điều chế H₂S và sau đó điều chế lưu huỳnh.

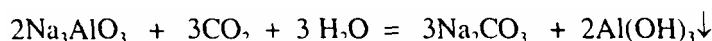
Trong phương pháp trên, Na₂SO₄ được lấy từ nguồn thiên nhiên hoặc muối mỏ rồi cho tác dụng với H₂SO₄ đặc:



Người ta cũng điều chế Na₂CO₃ từ criolit Na₃AlF₆ (ở Mỹ) theo nguyên tắc nung hỗn hợp Na₃AlF₆ với CaCO₃:

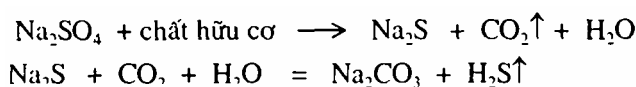


sau đó Na_3AlO_3 bị phân hủy bởi H_2O và CO_2 :



Người ta cũng khai thác Na_2CO_3 từ Các hồ muối cacbonat có trong thiên nhiên, bằng cách làm lạnh hoặc bằng cách cho nước bay hơi, hoặc khai thác từ kết tủa Na_2CO_3 tích tụ ở đáy hồ dưới dạng khoáng chất trong $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sự hình thành Na_2CO_3 trong thiên nhiên trong các hồ muối là do sự khử Na_2SO_4 thành Na_2S bởi các vi khuẩn hoặc các chất hữu cơ dưới tác dụng của nhiệt độ cao; sau đó Na_2S dưới tác dụng của H_2O và CO_2 khí quyển tạo thành Na_2CO_3 , theo sơ đồ:



H_2S tạo ra ở trạng thái khí, hoặc hòa tan trong nước ngầm, hoặc liên kết với các hợp chất của sắt trong nước tạo thành bùn màu đen FeS .

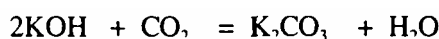
(5) Kim cacbonat (K_2CO_3) Còn gọi là potat, là tinh thể không màu, hút ẩm. Khối lượng riêng là $2.29\text{g}/\text{m}^3$. Nóng chảy ở 894°C , cao hơn nhiệt độ đó thì bị phân hủy.

Tan trong nước cho phản ứng kiềm; độ tan tăng theo nhiệt độ:

t ^o c	0	25	100
Độ tan (g/100gH ₂ O)	105	113,5	156

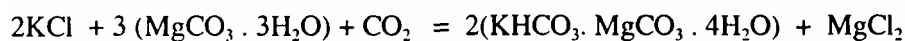
Khi để nguội dung dịch bão hòa, thu được dạng hiđrat $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; mất nước kết tinh ở 100°C

Trong công nghiệp, potat được điều chế bằng cách cho khí CO_2 tác dụng với KOH đã được điều chế từ dung dịch KCl bằng phương pháp điện phân:



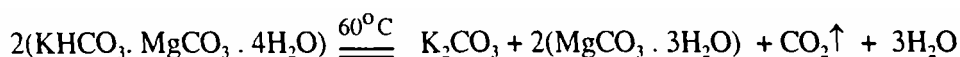
Tuy nhiên, K_2CO_3 thu được theo phương pháp này còn lẫn KCl khó tách ra.

Người ta cũng điều chế bằng cách dựa vào độ tan kém của muối kép $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (phương pháp Engel và Precht). Muối kép này tạo ra khi cho khí CO_2 tác dụng với dung dịch KCl bão hòa một huyền phù $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

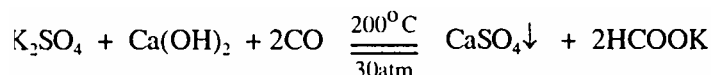


đun nóng đến 600°C , muối kép trên phân hủy thành K_2CO_3 và

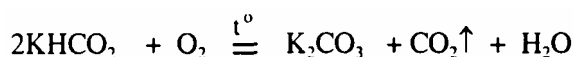
MgCO₃.3H₂O:



Ngoài hai phương pháp chủ yếu trên, người ta còn dùng phương pháp fomiat (phương pháp Goldschmidt) bằng cách cho hỗn hợp đồng phân tử K₂SO₄ và vôi tôi rồi cho bão hòa khí CO ở 200⁰C và 30atm:



lọc tách CaSO₄, làm khô dung dịch KHCO₂, sau đó nung chất rắn, thu được K₂CO₃:



K₂CO₃ được dùng trong công nghiệp xà phòng và công nghiệp thủy tinh.

2.12. Sunfat các kim loại kiềm

(1) Axit H₂SO₄ là axit hai lần axit nên tạo ra với kim loại kiềm hai loại muối. Muối trung hòa tan trong nước cho môi trường trung tính; muối axit (hay muối hidrosunfat) tan trong nước cho phản ứng axit.

Các muối sunfat và hidrosunfat các kim loại kiềm đều dễ tan trong nước và đều kết tinh từ dung dịch dưới dạng không ngậm nước. trừ Li₂SO₄.H₂O và Na₂SO₄.10H₂O tách ra khỏi dung dịch ở điều kiện thường.

Nhiệt độ nóng chảy của các sunfat khan đều rất cao:

Li₂SO₄ (860⁰C); Na₂SO₄(885⁰C); K₂SO₄ (1069⁰C); Rb₂SO₄(1074⁰C); Cs₂SO₄(1010⁰C).

Tính bay hơi và độ bền cũng biến đổi tăng dần từ liti đến xezi.

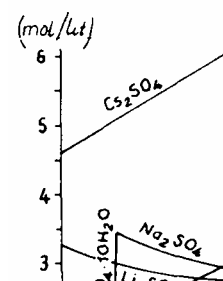
(2) **Natri sunrat** (Na₂SO₄.10H₂O) là những tinh thể lạng trụ, không màu, vị đắng, khối lượng riêng là 1,46 g / cm³.

Kết tinh trong dung dịch nước dưới 32,38⁰C có thành phần Na₂SO₄.10H₂O. Để trong không khí bị lên hoa nhanh, tách nước kết tinh tạo ra chất bột màu trắng. Khi đun nóng cao hơn 32⁰C, nóng chảy trong nước kết tinh tạo ra dạng muối khan.

Khả năng hòa tan của natri sunfat (gam /100g dung dịch) phụ thuộc nhiệt độ:

t ⁰ C	0	10	20	30	32,38	40	50	100
Độ tan(g/100gdd)	4,5	8,24	16,4	28,9	33,2	32,5	31,8	29,8

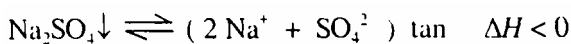
Độ hòa tan cực đại ở 32,38⁰C, là điểm chuyển



tiếp giữa dạng đecahidrat và dạng khan, cũng là điểm chuyển tiếp giữa dạng rắn và dung dịch bão hòa. Dưới nhiệt độ đó dung dịch bão hòa cân bằng với tinh thể $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tức là tồn tại ở dạng đecahidrat, trên $32,38^\circ\text{C}$ natri

sunfat tồn tại ở dạng khan.

Sở dĩ đường cong độ tan của natri - sunfat có điểm chuyển tiếp như vậy là do $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ có nhiệt hòa tan âm ($\Delta H = + 78,49 \text{ kJ/mol}$) nên khi tăng nhiệt độ, độ hòa tan tăng. Ở $32,38^\circ\text{C}$, dạng hidrat chuyển thành dạng khan. Năng lượng mạng lưới lớn hơn năng lượng hidrat hóa của ion Na^+ và SO_4^{2-} , nhiệt hòa tan có giá trị dương, quá trình phát nhiệt nên cân bằng tan sau đây:



chuyển sang trái khi tăng nhiệt độ, kết quả là độ hòa tan giảm.

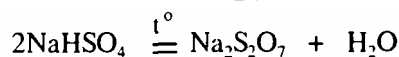
Một lượng lớn Na_2SO_4 thu được là sản phẩm phụ của quá trình điều chế HCl từ Nét và H_2SO_4

Trong thiên nhiên Na_2SO_4 ở dạng các khoáng chất glauborit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; astracanit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; glazcrit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 \dots$

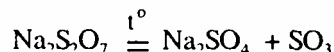
Natri sunfat được dùng làm chất sinh hàn. Trong y khoa, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ được dùng làm chất nhuận tràng; một lượng lớn được dùng trong công nghiệp thủy tinh.

(3) Natri hidrosunfat (NaHSO_4) là những tinh thể không màu, dễ tan trong nước.

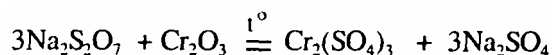
Khi nung nóng sẽ mất nước tạo ra natri pyrosunfat:



Nếu nung mạnh hơn bị phân hủy tách ra SO_3 :



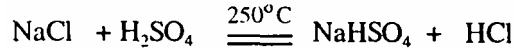
Người ta lợi dụng tính chất này để chuyển một số chất khó tan thành chất dễ tan. Ví dụ trạng hỗn hợp gồm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ để chuyển Cr_2O_3 thành $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ dễ tan:



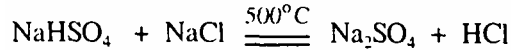
và cũng được dùng để làm sạch các chén platin.

NaHSO_4 được tạo ra khi đun nóng có mức độ hỗn hợp gồm muối ăn với

H₂SO₄ đặc:



nếu đun nóng mạnh sẽ tạo thành Na₂SO₄:



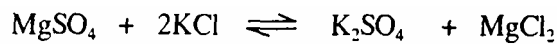
(4) Kali sunfat và khu hidrosunfat (K₂SO₄ Và KHSO₄)

Kali sunfat ở trạng thái khan ở dạng hình thoi. Ở 587⁰C cuể cang dạng lục phương . Khối lượng riêng ở 18⁰C bằng ⁰C, 67 g/cm³. Độ tan trong nước như sau:

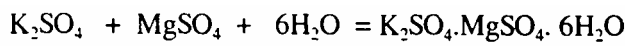
t ⁰ C	0	10	20	30	40	50	100
Độ tan(g/100gH ₂ O)	7,35	9,22	11,11	12,97	14,76	16,50	24,1

Trong công nghiệp, K₂SO₄ được điều chế từ các khoáng chất muối kim và magie sunfat, ví dụ từ khoáng chất kainit KCl.MgSO₄.3H₂O hoặc từ KCl và khoáng chất kizenit MgSO₄.6H₂O.

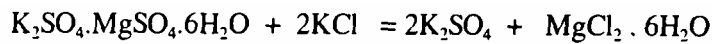
Trong dung dịch nước , MgSO₄ Phản ứng với KCl:



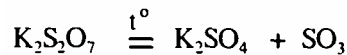
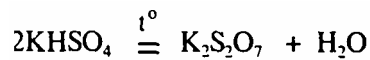
sau đó, K₂SO₄ và MgSO₄ sẽ tạo ra muối kép khó tan:



lọc chất rắn và rửa bằng dung dịch KCl ,thu được K₂SO₄:



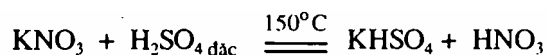
Kali hidrosunfat KHSO₄ là những khối mặt thoi , khối lượng riêng 2,36 g/cm³, tan trong nước cho phản ứng axit . Nhiệt độ nóng chảy 216⁰C . Khi nung ở 160 : 170⁰C, mất H₂O tạo thành kali pirosunfat và sau đó chuyển thành muối trung hòa:



Độ tan của KHSO₄ trong nước như sau:

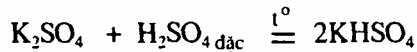
t ⁰ C	0	20	40	100
Độ tan(g/100gH ₂ O)	36,3	51,4	67,3	121,6

KHSO₄ được xem là sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất HNO₃ từ KNO₃ và H₂SO₄ đặc:



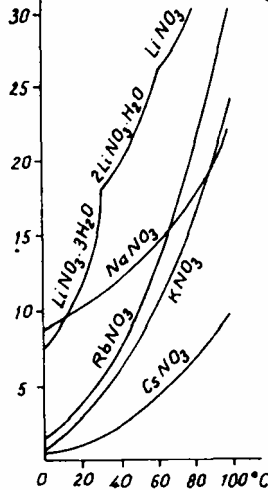
Ở dạng tinh khiết , được điều chế bằng cách đun nóng hỗn hợp gồm K₂SO₄

Và H_2SO_4 đặc Cho đến khi được một khối trong suốt , làm lạnh chất lỏng, được những tinh thể KHSO_4 :



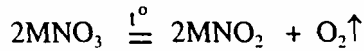
2.13. Nitrat các kim loại kiềm

(1) Nitrat của các kim loại kiềm đều là những chất kết tinh, dễ nóng chảy và tan nhiều trong nước.



Hình 25. Độ tan các muối nitrat kim loại kiềm (mol / l H_2O)

Nhiệt độ nóng chảy: LiNO_3 - 252°C ;
 NaNO_3 - 306°C ; KNO_3 - 333°C ; RbNO_3 - 313°C ;
 CsNO_3 - 404°C . Khi đun nóng cao hơn, bị phân hủy theo sơ đồ:



Trên hình 25 cho thấy độ tan của các nitrat kim loại kiềm đều tăng theo nhiệt độ. Riêng đường cong của LiNO_3 có các điểm gãy là do độ tan khác nhau của các dạng hydrat $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiNO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; các nitrat của kim loại kiềm khác

không tạo thành hydrat tinh thể nên không có các điểm gãy.

Với nitrat của K, Rb, Cs ngoài muối khan, còn tạo ra những sản phẩm kết hợp với HNO_3 với dạng tổng quát $\text{MNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{MNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, do đó khi hòa tan các tinh thể những muối này đều có rất dư HNO_3 tự do.

Trong các nitrat kim loại kiềm thì NaNO_3 và KNO_3 là có giá trị thực tế.

Người ta dùng cả hai muối đó làm phân bón. KNO_3 còn dùng để chế thuốc súng đen (không dùng NaNO_3 vì hút ẩm).

(2) Nam nitrat NaNO_3 là những tinh thể tứ diện không màu thuộc hệ lục phương, chảy rữa ngoài không khí ẩm; tan nhiều trong nước.

Khi đun nóng bị phân hủy tạo ra NaNO_2 và oxi, sau đó là hỗn hợp gồm oxi, nitơ, và NO_2 .

Phần lớn NaNO_3 thu được là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất HNO_3 khi cho các oxit như hấp thụ bởi dung dịch kiềm.

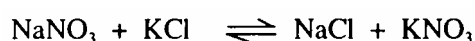
(3) Kim nitrat KNO_3 là những tinh thể trong suốt , không màu, bền trong không khí; dễ tan trong nước.

Khi đun nóng trên nhiệt độ nóng chảy (333°C) , bắt đầu bị phân hủy tách ra O_2 và chuyển thành KNO_2 .

KNO_3 được điều chế bằng phản ứng phân hủy K_2CO_3 bởi HNO_3 hoặc phản

ứng trung hòa KOH với HNO₃.

Người ta cũng điều chế KNO₃ bằng phản ứng trao đổi giữa NaNO₃ với KCl:

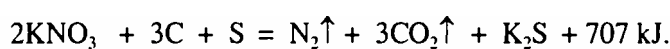


Phương pháp này dựa trên độ tan khác nhau của các muối trên (g/100g H₂O):

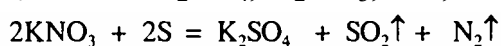
	NaNO ₃	KCl	NaCl	KNO ₃
ở 100 ⁰ C	175	56,6	39,1	246
ở 0 ⁰ C	73	28,5	35,6	13

Khi thêm KCl vào dung dịch nóng bão hòa NaNO₃, cân bằng trên chuyển dịch sang phải, NaCl ít tan hơn sẽ tách ra trước, dung dịch còn lại bão hòa NaCl và KNO₃. Khi làm lạnh dung dịch, KNO₃ ít tan hơn sẽ tách ra sau.

KNO₃ được dùng làm phân bón và được dùng để chế tạo thuốc nổ. Thuốc nổ thông thường (thuốc súng đen) là hỗn hợp gồm 68% KNO₃, 15% S và 17% C gần ứng với thành phần 2KNO₃ + 3C + S, nói chung tỉ lệ này có thay đổi tùy theo loại riêng biệt. Về căn bản phản ứng cháy của thuốc súng xảy ra theo phương trình:

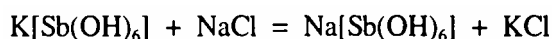


Ngoài ra, một phần tạo thành K₂SO₄, K₂CO₃, CO, SO₂:



2.14. Muối khó tan của kim loại kiềm

(1) Natri hiđroxoantimonat Na[Sb(OH)₆] còn gọi là natri hiđropiroantimonat là chất bột màu trắng hơi xanh, tạo ra ở dạng vi tinh thể khi cho muối kali tương ứng tác dụng muối natri trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu:



Phản ứng trên dùng trong phân tích để xác định natri.

(2) Kali hiđrotactrat KH[C₄H₄O₆] (KOOCC - CHOH - CHOH - COOH) là muối khó tan của kali. Trong 100 g H₂O, muối trên chỉ hòa tan được 0,57 g ở 0⁰C và 6,9 g ở 100⁰C. Độ tan của muối đó giảm mạnh trong dung dịch rượu. Trái lại, muối trung hòa K₂[C₄H₄O₆] và muối hỗn tạp KNa[C₄H₄O₆].4H₂O lại rất dễ tan.

Muối kali hexacloroplatinat K₂[PtCl₆] tương đối ít tan. Ở 20⁰C độ hòa tan là 1,09 trong 100 g dung dịch. Trong dung dịch rượu, thực tế là không tan. K₂[PtCl₆] là chất rắn tinh thể màu vàng; khi đun nóng, muối bị phân hủy tạo ra

kim loại.

Kali peclorat KClO_4 cũng là muối ít tan của kali, nhưng độ tan phụ thuộc mạnh và nhiệt độ. Trong 100 g nước, kim peclorat chỉ hòa tan được 0,7 g ở 0°C và 18,7 g ở 100°C . (3) Các muối peclorat, hexacloroplatinat, bitactrat của Rb và Cs đều là muối khó tan. Độ hòa tan của các muối trên (số gam muối khan trong 100 g dung dịch) như sau:

	Rb^+	Cs^+
MClO_4	0,76 g (14°C)	1,17g(14°C)
$\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$	0,028 g (20°C)	0,009 g (20°C)
$\text{MH}[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$	1,17g(25°C)	8,9 g (25°C)

(4) Trái lại, các muối $\text{Li}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{LiH}[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ lại dễ tan, nhưng muối LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 đều là muối khó tan. Độ tan (số gam muối khan trong 100g dung dịch) các muối đó như sau:

LiF (0,26g ở 18°C); Li_2CO_3 (1,31g ở 20°C); Li_3PO_4 (0,039g ở 18°C).

CHƯƠNG 3

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIA (KIM LOẠI KIỀM THỔ)

3.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IIA

(1) các kim loại kiềm thổ thuộc nhóm IIA của bảng tuần hoàn gồm các nguyên tố Be (Beryllium), Mg(Magnesium), Ca(calcium), Sr (Strontium), Ba(Barium) và Ra (Radium). Berili được nhà hóa học người Pháp là Vôcolanh(L. Vauquelin) tìm ra năm 1798 trong đá quý beng, nhưng mãi đến 30 năm sau mới được Voêlơ (F. Wöhler) người Đức và Buyxi (A. Bussy) người Pháp- đã độc lập với nhau - mới điều chế được bột bệnh tương đối tinh khiết. Magie - lần đầu tiên được nhà hóa học người Anh là Đêvi (H.Davy) điều chế năm 1808. Canxi cũng được Đêvi điều chế năm 1808 bằng phương pháp điện phân . Năm 1790, một bác sĩ người Scôtlan (Scotland) là Cùg (A. Crouford) phát hiện được khoáng vật chứa srong , nhưng đến năm 1808 , Đêvi là người đầu tiên tách được tronti kim loại bằng phương pháp điện phân. Năm 1774 , nhà hóa học Thụy Điển là Suốt K. Scheele) tìm ra bao ở dạng oxit và đến năm 1808 , Đêvi mới điều chế được ban kim loại. Rinh được nhà hóa học người Pháp là Pie Curi (PieTTe Curie) và Bê mông (Bémont) phát hiện có trong quặng gian vào năm 1898; đến năm 1910 được Mau Curi (Marie Curie) và Đobiêcnơ (A. Debieme), người Pháp, tách ra ở dạng kim loại. . (2) Nguyên tử khối, số thứ tự nguyên tố và sự phân bố electron như sau:

Nguyên tố	Kí hiệu	Số thứ tự	Nguyên tử khối	Phân bố electron							Hóa trị
Berili	Be	4	9,01	2	2						II
Magie	Mg	12	24,31	2	8	2					II
Canxi	Ca	20	40,08	2	8	8	2				II
Stronti	Sr	38	87,62	2	8	18	8	2			II
Bari	Ba	56	137,34	2	8	18	18	8	2		II
Radi	Ra	88	[236]	2	8	18	32	18	8	2	II

(3) Đều có hai electron hóa trị ns^2 ở ngoài lớp vỏ của các khí trơ đứng trước môi nguyên tố, nên các kim loại kiềm thổ đều dễ mất electron đó để tạo thành ion M^{2+} , do vậy các kim loại kiềm thổ đều có tính khử mạnh và tính khử tăng dần từ Be đến Ra. Tuy nhiên, so với kim loại kiềm ở cùng chu kỳ thì kém hoạt động hơn vì có điện tích hạt nhân lớn hơn và bán kính bé hơn.

Các ion M^+ có lớp vỏ của khí trơ $(n - 1)s^2 p^6$ nên đều thể hiện tính oxi hóa

yếu.

(4) Dưới đây là một số đặc điểm của các nguyên tử của các kim loại kiềm thổ (bảng 14).

Bảng 14 . Một số đặc điểm của các nguyên tử kim loại kiềm thổ

Nguyên tố	Electron hóa trị	Bán kính nguyên tử (Å)	Bán kính ion M^{2+} (Å)	Thế ion hóa (eV)	
				I_1	I_2
Be	$2s^2$	1,13	0,34	9,32	18,21
Mg	$3s^2$	1,60	0,74	7,69	15,03
Ca	$4s^2$	1,97	1,04	6,11	11,87
Sr	$5s^2$	2,15	1,20	5,96	10,93
Ba	$6s^2$	2,21	1,33	5,21	9,95
Ra	$7s^2$	2,35	1,44	5,28	10,10

(5) Be và Mg kết tinh theo mạng lục phương (hình 1). Với Be ($a = 2,268 \text{ \AA}$; $c = 3,594 \text{ \AA}$).

Mỗi nguyên tử Be được bao quanh bởi 12 nguyên tử khác; 6 nguyên tử nằm trong cùng một mặt phẳng có khoảng cách là a .

Với Mg có $a = 3,22 \text{ \AA}$; $c = 5,56 \text{ \AA}$; mỗi nguyên tử Mg cũng được bao quanh bởi 12 nguyên tử khác.

Canxi kết tinh theo mạng lập phương tâm diện (hình 1) có cạnh ($a = 5,56 \text{ \AA}$) (dạng α - Ca). Mỗi nguyên tử Ca được bao quanh bởi 12 nguyên tử khác có khoảng cách giữa hai nguyên tử $d: 0,5 a\sqrt{3} = 3,94 \text{ \AA}$. Ở 300°C , α - Ca chuyển thành dạng thù hình β - Ca có tính đối xứng kém hơn; ở 450°C chuyển thành dạng thù hình γ - Ca có mạng lục phương tương tự Mg.

Stronti, tương tự canxi, kết tinh theo mạng lập phương tâm diện có $a = 6,05 \text{ \AA}$ và $d = 4,27 \text{ \AA}$.

Bari kết tinh theo mạng lập phương tâm khối có ($a = 5,01 \text{ \AA}$). Mỗi nguyên tử bao quanh bởi 8 nguyên tử khác, có khoảng cách $d = 0,5 a\sqrt{3} = 4,34 \text{ \AA}$ (hình 1).

3.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) Cũng như các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ chỉ tồn tại trong

thiên nhiên ở dạng hợp chất. Trong vỏ quả đất Ca và Mg thuộc loại nguyên tố phổ biến nhất và được phân bố như

Nguyên tố	% số nguyên tử	%khối lượng
Be	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Mg	2,0	2,1
Ca	2,0	3,6
Sr	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Ba	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Ra	$9,0 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-10}$

(2) Khoáng vật chính của berili là beryl $\text{BeAl}_2(\text{SiO}_3)_6$ hay $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Một số dạng beryl trong suốt có màu khác nhau do lẫn tạp chất được gọi là ngọc. Ví dụ ngọc bích có màu lục (tạp chất là hợp chất của crom), lam ngọc có màu xanh da trời ...

Hợp chất thiên nhiên có chứa magie có dạng cacbonat như quặng manhezit MgCO_3 ; quặng đolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$; dạng clorua như quặng bisophit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Cacnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; dạng sunfat như kizerit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; dạng silicat hoặc hidrosilicat như bột tale $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$ hay $\text{Mg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$; quặng atbet $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4 \dots$

Khoáng vật có chứa canxi ở dạng cacbonat là dạng canxit aragonit CaCO_3 đolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; ở dạng sunfat như thạch cao (xelenit) $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; anhidrit CaSO_4 ; xighenit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; gloherit $\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, ở dạng florua như fluorit CaF_2 apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ v.v....

Strontivà banricó trong các quặng chủ yếu là strontianit SrCO_3 , viterit BaCO_3 xelestin SrSO_4 ; barit BaSO_4 .

Radi là nguyên tố phóng xạ, có trong các quặng của gurn như quặng cacnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Trong nước đại dương, thành phần trung bình của các kim loại kiềm thổ như sau (theo A.P. Vinogradov 1967):

Nguyên tố	Hàm lượng		Nguyên tố	Hàm lượng	
	%	mg//		%	mg//
Be	$6 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 1^{-7}$	Sr	$8 \cdot 10^{-4}$	8,0
Mg	0,1297	1,297	Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	0,02
Ca	0,0408	408	Ra	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$

(4) Canxi không những luôn luôn có ở trong đất, trong nước biển mà có cả trong cơ thể của động vật và thực vật. Canxi có trong thành phần cấu tạo nên

xương và là thành phần không thể thiếu của máu.

(5) Hàm lượng của các kim loại kiềm thổ có trong các mẫu đá do các tàu Apollo 11 - 12 và Luna - 6 đưa từ Mặt Trăng về ở ba vùng khác nhau có giá trị như sau:

Nguyên tố	Hàm lượng trung bình (số gam / 1 g mẫu đá)		
	Apollo ⁻¹¹	Apollo ⁻¹²	Luna ⁻⁶
Be	0,2. 10 ⁻⁵	-	0,25. 10 ⁻⁵
Mg	0,045	0,072	-
Ca	0,080	0,071	-
Sr	17. 10 ⁻⁵	17. 10 ⁻⁵	22. 10 ⁻⁵
Ba	20. 10 ⁻⁵	42. 10 ⁻⁵	18,5. 10 ⁻⁵

(6) Be có bốn đồng vị, trong đó chỉ có một đồng vị thiên nhiên là ⁹Be (100%), còn lại là đồng vị phóng xạ, đồng vị ¹⁰Be có chu kỳ bán rã lâu nhất là 2,5.10⁶ năm.

Mà có sáu đồng vị từ ²³Mg đến ²⁸Mg trong đó có ba đồng vị thiên nhiên là ²⁴Mg(78,60%), ²⁵Mg(10,11%), ²⁶Mg (11,29%), còn lại là đồng vị phóng xạ. Trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ²⁸Mg là bền hơn cả với chu kỳ bán rã 0,891 ngày đêm.

Ca có 11 đồng vị từ ³⁹Ca đến ⁴⁹Ca. các đồng vị thiên nhiên là ⁴⁸Ca (96,97%), ⁴²Ca (0,64%), ⁴³Ca (0,145%), ⁴⁴Ca(2,06%), ⁴⁶Ca(3,3.10⁻³%), ⁴⁴CaC(0,085 %); trong năm đồng vị phóng xạ còn lại thì đồng vị ⁴¹Ca bền nhất với chu kỳ bán rã là 1,1.10⁵ năm.

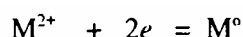
Sr có 16 đồng vị từ ⁸¹Sr đến ⁹⁷Sr(không có đồng vị ⁹⁶Sr), trong đó có bốn đồng vị thiên nhiên là ⁸⁴Sr (0,56%), ⁸⁶Sr(9,86%), ⁸⁷Sr (7,2%), ⁸⁸Sr (82,56%). Trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ⁹⁰Sr là bền nhất với chu kỳ bán rã là 28 năm.

Ba có 19 đồng vị từ ¹²⁶Ba đến ¹⁴⁴Ba trong đó có bảy đồng vị thiên nhiên là ¹³⁰Ba (0,101%), ¹³²Ba (0,097 %), ¹³⁴Ba (2,42 %), ¹³⁵Ba (6,59%), ¹³⁶Ba(7,81%), ¹³⁷Ba (11,32%), ¹³⁸Ba (71,66%). Đồng vị phóng xạ bền nhất của bari đồng vị ¹³³Ba có chu kỳ bán rã lâu nhất là 10 năm.

Ra có 13 đồng vị là ²¹³Ra và các đồng vị từ ²¹⁹Ra đến ²³⁰Ra tất cả các đồng vị đó đều có tính phóng xạ và bền nhất là ²²⁸Ra có chu kỳ bán rã là 6,7 năm.

3.3. Điều chế các kim loại kiềm thổ

(1) Nguyên tắc chung để điều chế các kim loại kiềm thổ là dùng dòng điện hoặc dùng chất khử mạnh để khử ton kim loại kiềm thổ tạo kim loại:



bằng phương pháp điện phân muối clorua nóng chảy hoặc dùng chất khử như C, Al, Si...

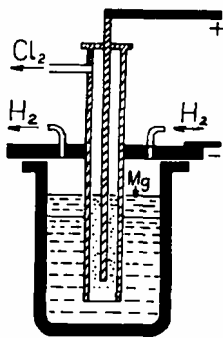
(2) Berili được điều chế bằng phương pháp điện phân BeCl₂ nóng chảy, hoặc hỗn hợp gồm BeCl₂ + NaCl hay hỗn hợp BeCl₂ + NaF trong thùng bằng niken với cực dương bằng than chì. Ngoài ra còn dùng phương pháp nhiệt - magie để

khử BeFl.

(3) Trong các kim loại kiềm thổ thì magie có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật. Trong công nghiệp người ta điều chế ma gie bằng phương pháp điện phân $MgCl$ tinh khiết hoặc cacnalit khan nóng chảy ($MgCl_2 \cdot KCl$) hoặc hỗn hợp muối clorua tương ứng ở nhiệt độ khoảng

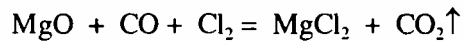
$700 - 750^{\circ}C$ trong thùng điện phân bằng thép đồng thời là cực âm. Cực dương là một trụ than chì đặt trong ống sứ xốp có lỗ nhỏ để cho khí clo thoát ra ngoài (hình 26).

Để tránh không cho magie lỏng tập trung ở phần trên chất điện phân không bị không khí oxi hóa, người ta đã thổi chậm một luồng khí H_2 trên bề mặt của magie lỏng.



Hình 26. Sơ đồ thiết bị điều chế magie bằng phương pháp điện phân.

Để có $MgCl_2$ thêm vào, người ta đã điều chế từ manhezit $MgCO_3$ hoặc từ đolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ theo phản ứng:



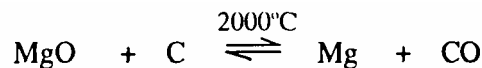
Khí clo được lấy từ cực dương của bình điện phân.

Ngoài ra, người ta cũng thu magie clorua bằng cách chế hóa nước biển khi cho tác dụng với vôi hoặc sữa đolomit, lọc lấy $Mg(OH)_2$ rồi cho tác dụng với axit HCl.

Ngoài phương pháp điện phân, phương pháp quan trọng trong công nghiệp hiện nay để điều chế ma gie là phương pháp nhiệt. Nguyên tắc của phương pháp này là

dùng các chất khử như CaC_2 hoặc than (phương pháp nhiệt - cacbon), hoặc dùng silic (phương pháp nhiệt - silic) để khử MgO .

Quá trình khử được thực hiện bằng cách nung nóng hỗn hợp gồm MgO (từ manhezit) với than antraxit nghiền nhỏ trong lò hồ quang theo phản ứng:

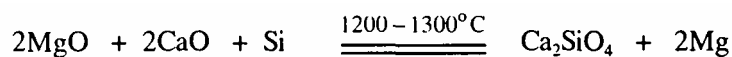


cân bằng chuyển theo chiều thuận ở trên $2000^{\circ}C$; để ngăn cản quá trình nghịch tạo lại MgO , người ta đã làm lạnh rất nhanh hỗn hợp hơi thoát ra tới $150 - 200^{\circ}C$ và cân bằng không kịp chuyển sang bên trái. Magie kim loại lắng xuống ở dạng bụi có chứa tạp chất MgO và C , tiếp tục được nấu lại, thu được magie có độ tinh khiết cao (99,97 %).

Thay cho cacbon, người ta còn dùng CaC_2 làm chất khử trong lò chân không ở $1200^{\circ}C$ theo phản ứng:



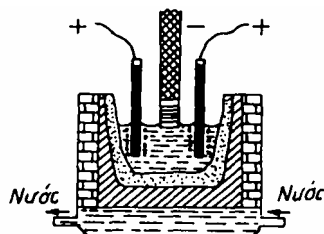
Người ta còn dùng silic ở dạng fero - silic làm chất khử MgO với nguyên liệu là đolomit đã nung. Hỗn hợp $MgO + CaO$ với silic nung nóng dưới áp suất ở nhiệt độ $1200 - 1300^{\circ}C$. Phản ứng xảy ra theo phương trình:



hơi magie thu được có độ tinh khiết khoảng 98 - 99 %.

Để điều chế ma gie tinh khiết (99,999%) người ta đã thăng hoa lậ magie kỹ thuật trong chân không.

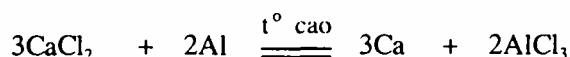
(4) Canxi được điều chế bằng phương pháp điện phân CaCl_2 nóng chảy trong lò lót than chì, đáy lò được làm nguội bằng nước chảy ở phía dưới. Quá trình điện phân với catot bằng sắt và anot - than chì.



Hình 27. Sơ đồ bình điện phân điều chế canxi.

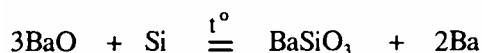
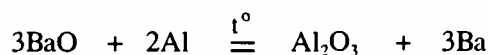
Chất điện phân là CaCl_2 khan, điện áp vào khoảng 20 - 30V, cường độ dòng điện vào khoảng 3000A và ở nhiệt độ càng thấp càng tốt. Nhờ nhiệt độ thấp, thành lò bằng than chì luôn luôn được phủ bằng một lớp muối rắn bảo vệ.

Canxi có độ tinh khiết cao được điều chế trong công nghiệp bằng cách dùng nhôm để khử CaCl_2 ở nhiệt độ cao:



AlCl_3 tạo thành sẽ bay hơi (thăng hoa ở 183°C) còn lại là Ca được chưng cất trong chân không hoặc trong khí argon.

(5) Stronti cũng được điều chế bằng cách điện phân muối clorua nóng chảy; còn bari được điều chế bằng cách khử BaO trong chân không bởi nhôm hoặc silic ở 1200°C theo phản ứng:



3.4. Tính chất lý học các kim loại kiềm thổ và ứng dụng

(1) các kim loại kiềm thổ đều có màu trắng bạc hoặc xám nhạt, trừ Be và Mg vẫn giữ được ánh kim trong không khí, còn các kim loại còn lại đều bị mờ nhanh chóng, do bị phủ một màng mỏng màu vàng nhạt, gồm oxit Mo, một phần peoxit MO_2 và nitrua M_3N_2

Bảng 15 là một số hằng số lý học quan trọng của chúng.

Bảng 15. Một số hằng số lý học quan trọng của kim loại kiềm thổ

Tính chất	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Khối lượng riêng (g / cm^3)	1,85	1,74	1,60	2,60	3,75
Nhiệt độ nóng chảy (T_K , $^\circ\text{C}$)	1285	651	851	770	710
Nhiệt độ sôi (T_s , $^\circ\text{C}$)	2471	1100	1489	1880	1634
Độ dẫn điện ($\text{Hg} = 1$)	5	21	20,8	4	1,5
Độ cứng (so với kim cương = 10)	4	2,5	2,0	-	-
Thế điện cực (V)	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90
Độ âm điện ⁽¹⁾	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9

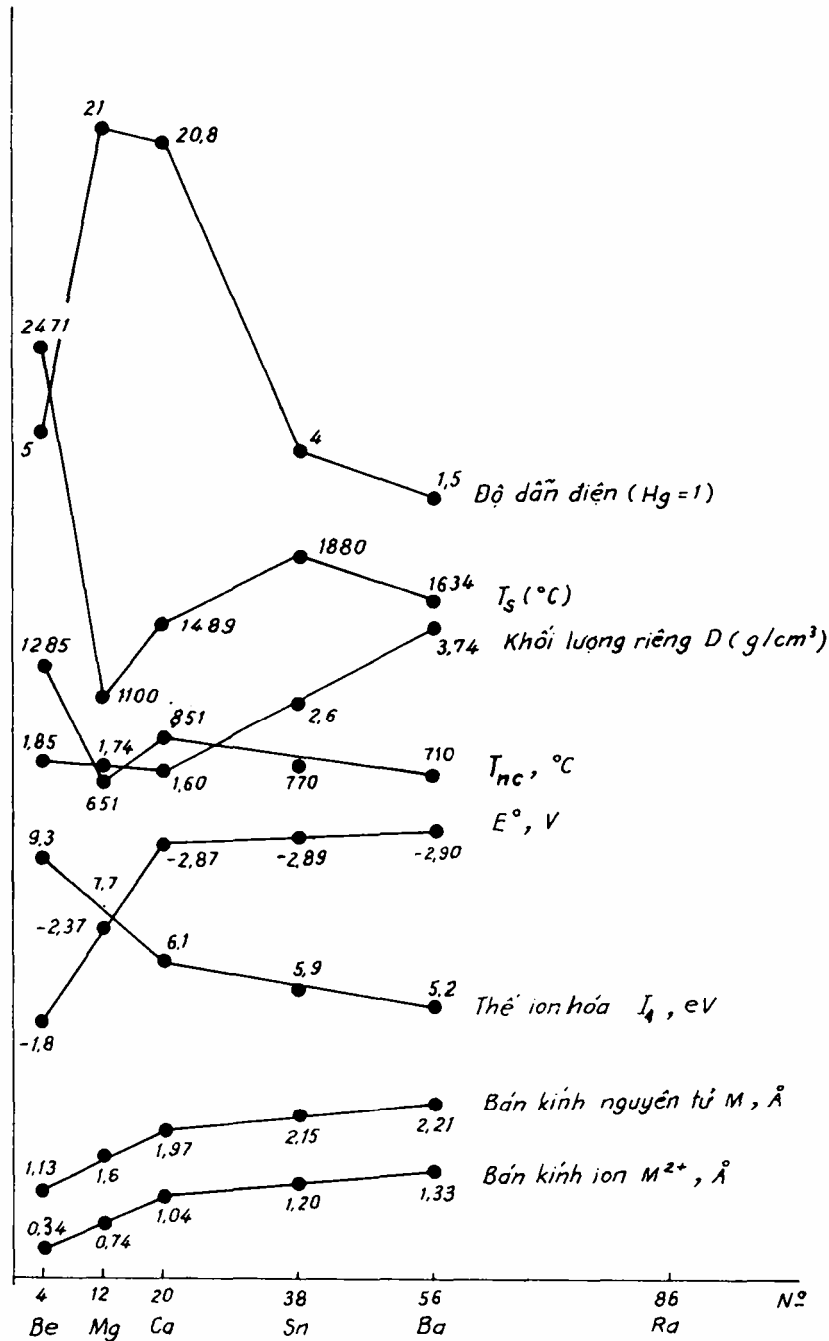
(1) Theo Pauling.

Trên hình 28 mô tả sự biến thiên một số tính chất lý học của các kim loại kiềm thổ.

Nhìn chung, đa số tính chất của các kim loại kiềm thổ đều cao hơn các kim loại kiềm là do liên kết kim loại trong kim loại kiềm thổ mạnh hơn trong kim loại

kiềm.

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn và biến đổi không đều như các kim loại kiềm, vì các kim loại kiềm thổ có cấu trúc mạng tinh thể khác nhau, trong khi đó các kim loại



Hình 28. Sự biến thiên tính chất lý học của các kim loại kiềm thổ.

kiềm lại có cùng một loại mạng tinh thể; mặt khác liên kết trong kim loại kiềm thổ mạnh hơn nên nhiệt độ nóng chảy T_{nc} và nhiệt độ sôi T_s cao hơn.

Mỗi nguyên tử kim loại kiềm thổ đều có hai electron s nên vùng s đã được lấp đầy, và nếu vậy các kim loại kiềm thổ phải là chất cách điện hoặc bán dẫn điện;

thực tế chúng lại có độ dẫn điện cao và gần tương đương các kim loại kiềm ? Điều đó có thể được giải thích rằng vùng năng lượng s và p có mức năng lượng gần nhau nên dễ xen vào nhau, hai electron s có năng lượng nằm trong vùng khá rộng chưa đủ electron để tạo ra chất cách điện, nên chúng đều có độ dẫn điện cao.

Các kim loại kiềm thổ có độ cứng khác nhau, cứng nhất là beryllium. Ở điều kiện thường, Be giòn, nhưng khi đun nóng lại dẻo; magie dẻo có thể dát mỏng và có thể kéo dài thành sợi. (2) Việc chuyển các kim loại kiềm thổ từ trạng thái rắn sang trạng thái hơi cần tiêu thụ những năng lượng như sau:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Nhiệt thăng hoa (kJ / mol)	-	153	180	205	

Ở trạng thái hơi, các kim loại kiềm thổ là đơn nguyên tử; không có khả năng tạo ra phân tử hai nguyên tử ở trạng thái khí như các kim loại kiềm hoặc như các kim loại Zn, Cd, Hg thuộc nhóm IIB. Điều đó đã được giải thích như sau:

Muốn tạo ra phân tử hai nguyên tử, các nguyên tử kim loại kiềm thổ phải thường xuyên ở trạng thái kích thích $ns^2 \rightarrow sp$, năng lượng liên kết tạo ra khi hình thành phân tử M_2 không đủ bù lại cho năng lượng cần cung cấp để gây ra trạng thái kích thích.

Với các kim loại kiềm thì nguyên tử chỉ có một electron ns^1 , các nguyên tử không phải thường xuyên ở trạng thái kích thích như nguyên tử kim loại kiềm thổ, năng lượng thoát ra là năng lượng liên kết.

Với các kim loại Zn, Cd, Hg cũng có hai electron ns^2 nên cũng thường xuyên ở trạng thái kích thích $s^2 \rightarrow sp$ nhưng bán kính nguyên tử lại bé hơn:

$r_a = 1,97 \text{ \AA}$	$r_{Zn} = 1,34 \text{ \AA}$
$r_{Sr} = 2,15 \text{ \AA}$	$r_{Cd} = 1,56 \text{ \AA}$
$r_{Ba} = 2,21 \text{ \AA}$	$r_{Hg} = 1,60 \text{ \AA}$

năng lượng liên kết lớn hơn năng lượng cần cung cấp để gây ra trạng thái kích thích, vì vậy các phân tử Zn_2 , Cd_2 , Hg_2 tồn tại ở trạng thái khí.

Trừ Be và Mg, khi đốt các kim loại kiềm thổ còn lại ở trạng thái tự do, hoặc ở trạng thái hợp chất dễ bay hơi của chúng, trong ngọn lửa không màu, đều làm cho ngọn lửa có màu đặc trưng: canxi - màu đỏ da cam; stronti - màu đỏ son; bari - màu lục hơi vàng. Cách giải thích như trong trường hợp kim loại kiềm (chương 2 - mục 2.4).

(3) Năng lượng lớn hóa tương đối thấp và giảm dần từ Be đến Ba, chứng tỏ tính kim loại tăng từ Be đến Ba.

Năng lượng ion hóa thứ hai lớn gấp đôi năng lượng ion hóa thứ nhất (bảng 14), nhưng thực tế lại dễ tạo ra ion M^{2+} hơn là ion M^+ , vì trong dung dịch nước năng lượng hydrat hóa của các ion kim loại kiềm thổ M^{2+} khá cao, đủ bù cho năng

lượng ion cao làm cho các ion M^{2+} dễ tạo ra.

Cũng do năng lượng ion hóa thứ nhất thấp hơn nên các kim loại kiềm thổ cũng dễ mất một electron hóa trị để tạo ra mức oxi hóa +1, ví dụ trong hợp chất CaCl khi nung hỗn hợp $CaCl_2 + Ca$ ở $1000^{\circ}C$.

(4) Berili là nguyên tố có nhiều ứng dụng trong nhiều ngành kỹ thuật, chẳng hạn kỹ thuật hàng không và kỹ thuật nguyên tử.

Loại thép có chứa 1% Be có tính bền cao, không mất tính đàn hồi ngay khi đốt nóng đỏ.

Berili lẫn vào đồng đã làm tăng độ cứng, độ bền cơ học và độ bền hóa học mà không làm giảm độ dẫn điện của đồng; hợp kim của đồng có chứa 2% berili có sức chống gãy gấp bốn lần đồng nguyên chất.

Hợp kim của magie có nhiều ứng dụng trong công nghiệp ô tô, máy bay và chế tạo máy; trong đó hai hợp kim quan trọng là hợp kim "*manhali*" và hợp kim "*electron*". "*Manhali*" là hợp kim của nhôm có chứa 5 - 30 % Mg, rắn và bền hơn nhôm nguyên chất, và cũng dễ chế hóa và dễ bảo dưỡng hơn. "*Electron*" cũng là hợp kim mà thành phần chính là magie. ngoài ra còn có nhôm, kẽm, mangan; đôi khi còn có Cu, Be, Ti... Hợp kim này có tính cơ học tốt, nhẹ. Trong ngành luyện kim người ta còn dùng magie để khử vanadi, crom, titan...Phức chất có chứa Mg của vòng pofirin là cơ sở cấu tạo của phân tử clorofin.

Canxi, stronti, bari được sử dụng rất hạn chế vì hoạt tính cao của chúng.

Canxi được dùng trong luyện kim màu, làm chất khử để liên kết các tạp chất có hại như S, P, C dư.

Stronti được dùng trong kỹ thuật đèn điện chân không để hấp thụ không khí còn sót lại và trong kỹ nghệ luyện đồng thanh để loại S, P, C khỏi kim loại.

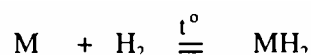
Một lượng nhỏ bari cũng có ứng dụng tương tự trong luyện đồng và chì để khử oxi; làm sạch kim loại khỏi lưu huỳnh và các khí. Cho thêm bari vào chì đã tăng độ cứng của hợp kim in.

Radi là nguyên tố phóng xạ đầu tiên được dùng vào các mục đích thực tế, chủ yếu trong y học để chữa các khối u và một số bệnh khác.

3.5. Tính chất hóa học của các kim loại kiềm thổ

các kim loại kiềm thổ đều có hoạt tính hóa học cao, trong các phản ứng đều thể hiện là những chất khử mạnh và tính khử tăng từ Be đến Ba.

(1) Trừ Be không phản ứng trực tiếp với hiđro; Mg phản ứng rất khó khăn (xem mục 3.6), các kim loại kiềm thổ còn lại đều phản ứng trực tiếp với hiđro khi đun nóng trong luồng khí H_2 tạo ra hiđrua ion:



với canxi ở dạng bột mịn phản ứng xảy ra ngay ở $0^{\circ}C$, còn ở dạng khối phản ứng xảy ra ở $150 - 300^{\circ}C$, với srong xảy ra ở khoảng $300 - 400^{\circ}C$, còn với ban xảy ra ở $180^{\circ}C$.

(2) Tác dụng mạnh với các halogen khi đun nóng tạo ra các halogenua, phản ứng kém dần khi chuyển từ no đến iot.

(3) Khi đun nóng trong không khí, Be và Mg tạo ra oxit Mo, còn các kim loại kiềm thổ còn lại thì ở ngay nhiệt độ thường đã tạo ra oxit MO, và có một phần peoxit MO₂ và nitrua M₃N₂.

Với lưu huỳnh, khi đun nóng tạo ra sunfua dạng MS.

Các kim loại kiềm thổ cũng tạo ra với selen và telur các hợp chất dạng MSe và MTe nhưng bằng phương pháp gián tiếp.

(4) Các kim loại kiềm thổ phản ứng trực tiếp với nitơ tạo ra các nitrua ở các nhiệt độ khác

nhau.

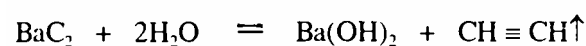
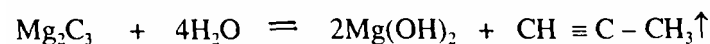
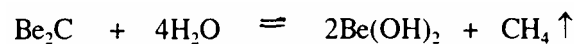
Be₃N₂ tạo ra khi cho bột berili tác dụng với nitơ ở nhiệt độ khoảng 527 - 927⁰C; Mg₃N₂ ở 780 - 800⁰C; Ca₃N₂ ở khoảng 500 - 600⁰C; Sr₃N₂ ở khoảng 400 - 500⁰C; Ba₃N₂ ở khoảng 260 - 600⁰C.

Với photpho cũng có phản ứng trực tiếp tạo ra Be₃P₂; Mg₃P₂ tạo ra ở khoảng 330 - 530⁰C trong ampun hàn; Ca₃P₂ ở nhiệt độ khoảng 573⁰C; còn Ba₃P₂ ở nhiệt độ 400 - 450⁰C

(5) Khi đun nóng với cacbon trong chân không hoặc trong khí quyển hidro, berili tạo ra Be₂C và BeC₂ ở khoảng 1700 - 2100⁰C. Nước phân hủy Be₂C tạo ra CH₄, còn BeC₂ - tạo ra C₂H₂.

Phản ứng xảy ra trong điều kiện tương tự với magie tạo ra Mg₂C₃ ở 740 - 760⁰C và tạo ra MgC₂ ở 600⁰C. Nước phân hủy Mg₂C₃ tạo ra C₃H₄, còn MgC₂ tạo ra C₂H₂.

Canxi, stronti và bari cũng phản ứng trực tiếp với cacbon tạo ra CaC₂, SrC₂ và BaC₂; nhưng những hợp chất đó thường điều chế bằng cách nung oxit kim loại tương ứng với cacbon. Các hợp chất đó bị thủy phân cho axetilen.



silic cũng có khả năng phản ứng trực tiếp với kim loại kiềm thổ; Mg tạo ra Mg₂Si - là hợp chất ít bền, bị H₂O phân hủy chậm, với axit - bị phân hủy nhanh hơn; với can xi tạo ra dạng Ca₂Si, còn stronti và bari tạo ra MSi và MSi₂ (M là Sr và Ba).

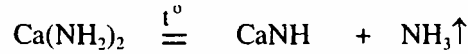
(6) Nhiệt tạo thành các hợp chất trên, nêu trong bảng 16.

(7) Do có thế điện cực thấp, các kim loại kiềm thổ đều có khả năng tác dụng với H₂O giải phóng H₂ và càng dễ dàng đẩy H₂ ra khỏi dung dịch axit.

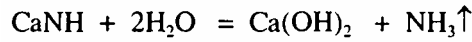
Tuy nhiên, trong thực tế Be hầu như không tác dụng với H₂O, Mg không tan trong nước lạnh và tan một phần trong nước nóng, do cả hai kim loại đều có lớp oxit bảo vệ đã ngăn cản tác

Bảng 16 Nhiệt tạo thành một số hợp chất của các kim loại kiềm thổ (kj / đương lượng gam)

Nguyên tố	oxit	hiđrua	florua	clorua	bromua	iotua	sunfua	nitrua
Be	287	-	505	235	-	-	117	93



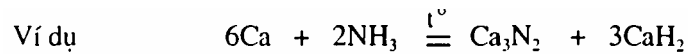
Các amđua và imđua của các kim loại thổ chỉ bền ở dạng tinh thể, tương tác mạnh với H₂O tạo thành hiđroxit và amoniac, ví dụ:



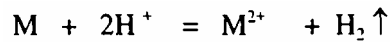
Khi tiếp tục đun nóng, các amđua và imđua trong chân không cao, sẽ thu được các penitrua dạng M₃N₄ ví dụ penitrua của stronti - là chất bột tinh thể màu đỏ nâu. Các penitrua bị axit loãng phân hủy thành nitơ và muối amoni:



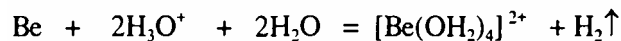
Khi đun nóng các kim loại kiềm thổ với amoniac thì trái lại, phản ứng tạo ra nitrua và hiđrua.



(10) các kim loại kiềm thổ phản ứng mạnh với các axit theo sơ đồ:



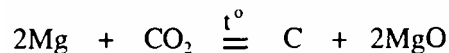
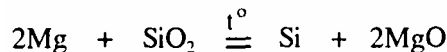
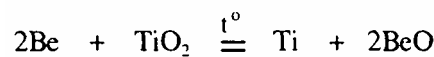
chẳng hạn với berili tạo ra con Be²⁺ mà thực tế là ion [Be(OH₂)₄]²⁺ theo phương trình:



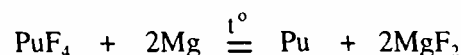
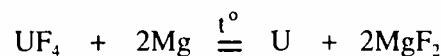
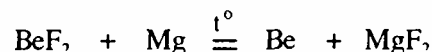
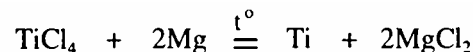
Trong HNO₃ và H₂SO₄ đặc nguội, berili cũng bị thụ động hóa như nhôm.

Mg cũng phản ứng với axit loãng trừ các axit tạo ra muối khó tan chẳng hạn HF, H₃PO₄ v.v...

(11) Nhiều hợp chất có thể bị các kim loại kiềm thổ khử đến nguyên tố. Chẳng hạn, khi nung đỏ Mg có thể khử được CO, CO₂, NO, N₂O, SO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂...



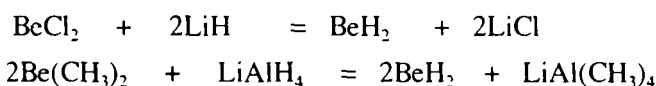
Vì vậy trong thực tế người ta đã dùng kim loại kiềm thổ làm chất khử trong luyện kim để điều chế được nhiều kim loại hiếm hoặc khó nóng chảy. Chẳng hạn:



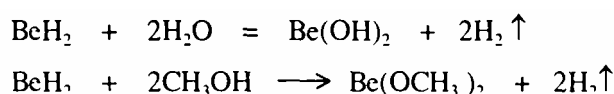
3.6. Hidrua của các kim loại kiềm thổ

(1) Tất cả các kim loại kiềm thổ đều có khả năng tạo ra hợp chất với hidro ứng với hóa trị II của kim loại (MH_2). Tất cả đều là chất rắn màu trắng, độ bền tăng từ BeH_2 đến MgH_2 sau đó giảm dần từ CaH_2 đến BaH_2 .

(2) BeH_2 không điều chế được trực tiếp từ các nguyên tố mà bằng phản ứng trao đổi giữa $BeCl_2$ với LiH trong rượu hoặc bằng cách cho $Be(CH_3)_2$ tác dụng với $AlLiH_4$:



BeH_2 là chất rắn màu trắng, có tính chất tương tự AlH_3 . Nước và metanol phân hủy BeH_2 tách ra H_2 :



(3) MgH_2 cũng tạo ra từ nguyên tố khi đun nóng Mg trong khí H_2 dưới áp suất và có mặt của MgI_2 ; người ta cũng điều chế nó bằng cách nhiệt phân dietyl magie trong chân không ở nhiệt độ $1750^\circ C$:



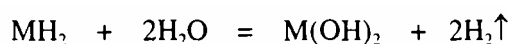
MgH_2 là chất rắn màu trắng, ở dạng bột mịn thì tự bốc cháy trong không khí, còn ở dạng cục thì bền hơn. Khi đun nóng trong chân không ở khoảng $2800^\circ C$ thì bị phân hủy:



Bị H_2O và CH_3OH phân hủy tương tự BeH_2

(4) CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 là những hidrua tạo muối. CaH_2 nóng chảy ở $1000^\circ C$ và bị phân hủy ở nhiệt độ cao hơn; SrH_2 - nóng chảy ở $650^\circ C$ và phân hủy trên $800^\circ C$; BaH_2 - nóng chảy và phân hủy ở $675^\circ C$, là chất khử mạnh, tự bốc cháy trong không khí.

Đều bị H_2O phân hủy tương tự như MgH_2 .

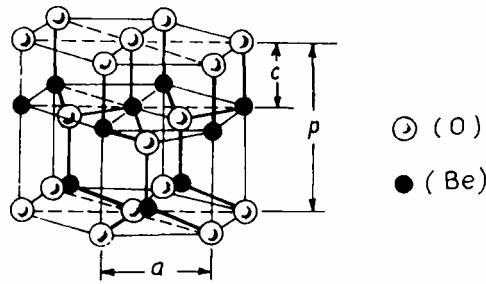


3.7. Các oxit và peoxit của kim loại kiềm thổ

(1) Các oxit MO của kim loại kiềm thổ là chất ở dạng bột hoặc khối xốp màu trắng, khi nấu chảy rồi để nguội chúng ở dạng tinh thể.

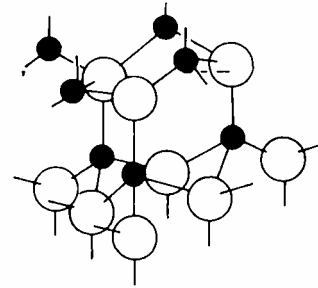
BeO kết tinh theo mạng lục phương kiểu vuazit (β - ZnS) với liên kết hình tứ diện, mỗi nguyên tử Be được bao quanh bởi 4 nguyên tử oxi và ngược lại mỗi nguyên tử oxi cũng được liên kết với 4 nguyên tử Be (hình 29).

Tinh thể các oxit còn lại kết tinh theo mạng lập phương kiểu muối ăn (hình 30).



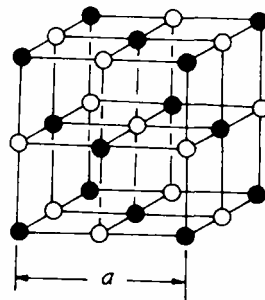
Hình 29a. Cấu trúc tinh thể BeO

(dạng vuazit) : $a = 2,69 \text{ \AA}$;
 $p = 4,37 \text{ \AA}$; $c = 3/8p = 1,65 \text{ \AA}$



Hình 29 b. Cấu trúc mạng vuazit:

● cation với số phối trí 4;
 ○ anion với số phối trí 4.



Hình 30 . Cấu trúc mạng lập phương kiểu NaCl.

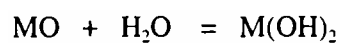
Với MgO : $a = 4,20 \text{ \AA}$
 CaO : $a = 4,80 \text{ \AA}$
 SrO : $a = 5,15 \text{ \AA}$
 BaO : $a = 5,53 \text{ \AA}$

○ Na (Ca)
 ● Cl (O)

(2) Do có năng lượng mạng lưới lớn nên các oxit trên đều rất khó nóng chảy và rất bền đối với nhiệt có thể bay hơi mà không bị phân hủy:

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Năng lượng mạng lưới (kJ/mol)		3925	3519	3314	3121
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	2552	2800	2570	2460	1925
Nhiệt độ sôi (°C)	4200	3100	3600	2500	2000

Trừ BeO thực tế không tan trong nước, MgO dạng xốp tan một ít và rất chậm, các oxit còn lại đều tác dụng mạnh với H₂O, phát nhiệt lớn tạo ra hiđroxit:



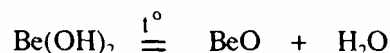
Nhiệt hidrat hóa tăng dần từ BeO đến BaO.

Các tính chất nêu trên thay đổi đều từ BaO đến Bao do sự tăng liên tục bán kính của ion M²⁺:

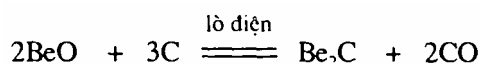
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Bán kính ion M ²⁺ (Å)	0,34	0,74	1,06	1,26	1,33
Nhiệt hidrat hóa của oxit MO (kJ/mol)	14,2	40,6	66,5	81,6	102,5

(3) Beo được điều chế bằng cách nung hiđroxit hoặc muối của berili như muối

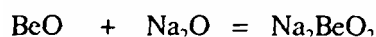
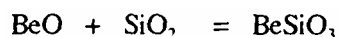
cacbonat, sunfat, nitrat:



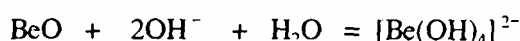
Khi nung BeO trong lò điện với than, BeO chuyển thành Be₂C tương tự Al₄C₃:



Là chất lưỡng tính, BeO tác dụng với oxit axit và oxit bazơ khi nung nóng chảy:



hoặc khi đun nóng với dung dịch axit hoặc bazơ:

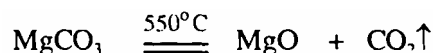


Do trong tinh thể có liên kết tứ diện, các nguyên tử Be và O đều ở trạng thái lai hóa sp³, nên tinh thể BeO đều bền vững. Khi nung BeO ở nhiệt độ cao, tính bền vững về mặt hóa học tăng lên nên BeO tinh thể rất khó tan trong axit. Do có tính chịu nóng cao nên BeO được dùng làm lớp lót trong các lò điện, làm chén nung. BeO còn được dùng làm chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ và trong công nghiệp thủy tinh.

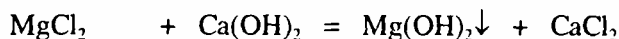
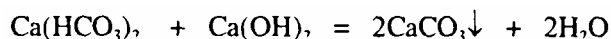
(4) MgO được điều chế bằng cách đốt Mg trong không khí, hoặc nung hidroxit, cacbonat, sunfat và một số muối chứa oxi khác của magie:



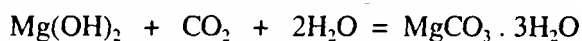
Trong công nghiệp, người ta điều chế MgO bằng cách nung manhezit thiên nhiên (MgCO₃)



hoặc chế hóa từ nước biển bằng cách cho nước biển tác dụng với sữa vôi để chuyển ion HCO₃⁻ thành kết tủa CaCO₃ sau khi lọc tách CaCO₃, nước lọc lại được xử lý thêm bằng nước vôi với tỉ lệ thích hợp để kết tủa ion Mg²⁺ ở dạng Mg(OH)₂:



Vì Mg(OH)₂ khó lọc nên người ta xử lý bằng cách cho tác dụng với CO₂ sau đó lọc kết tủa MgCO₃.3H₂O, rồi nung ở nhiệt độ cao thu được MgO:



Phương pháp trên đã được dùng để điều chế một lượng MgO khá lớn trong công nghiệp (Mỹ).

Người ta còn điều chế MgO (và SO từ quặng kizerit (MgSO₄.H₂O) khi nung nóng đỏ với than:



MgO là chất màu trắng, tùy theo nhiệt độ điều chế mà có khối lượng riêng trong

khoảng 3,19 - 3,71 g/cm³. Khó tan trong nước, ở 18⁰C chỉ tan tối đa 2.10⁻³g trong 100g H₂O. Khi trộn 10 - 12 phần H₂O thì sau một thời gian sẽ chuyển thành một khối Mg(OH)₂ như cháo đặc

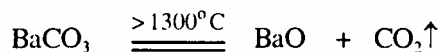
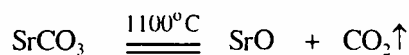
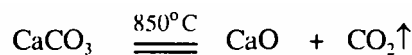
MgO có khả năng hút ẩm và CO₂ của không khí; không khí được làm khô trên MgO có chứa 0,008 mg H₂O trong 1l không khí ở 25⁰C.

Khi nung nóng thật mạnh, MgO (cũng như BeO) thăng hoa sau đó lắng xuống ở dạng tinh thể khó tan trong axit.

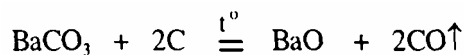
MgO là chất rất chịu nóng, nên là nguyên liệu để chế tạo các đồ vật chịu lửa như ống nung, chén nung và một số dụng cụ chịu nhiệt khác. Cũng do vậy, một lượng lớn MgO được dùng để chế tạo gạch chịu lửa, vật liệu xây dựng như xiolit, phibroxilit.

MgO còn được dùng điều chế Mg; dùng trong y khoa để chữa chứng dịch vị tăng axit; thuốc nhuận tràng, thuốc giải độc axit.

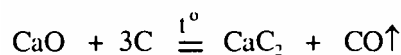
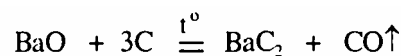
(5) **CaO, SrO, BaO** đều được điều chế bằng cách nung muối cacbonat ở nhiệt độ cao. Quá trình phân hủy phụ thuộc vào độ bền của các muối cacbonat đó; khi áp suất của khí CO₂ đạt đến áp suất của khí quyển (1atm) thì phải nung CaCO₃ đến khoảng 850⁰C, SrCO₃ khoảng 1100⁰C, còn BaCO₃ Phải nung cao hơn 1300⁰C:



vì sự nhiệt phân BaCO₃ thực hiện khó khăn hơn nhiều so với CaCO₃, nên người ta điều chế BaO bằng cách nung cacbonat thiên nhiên với than ở nhiệt độ cao:



Người ta cũng điều chế Cao bằng cách tương tự như vậy, nên ngoài sản phẩm Cao (và cả CaO), còn thu được BaC₂ và CaC₂ là những chất có nhiều ứng dụng trong thực tế:

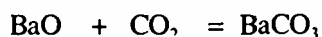


Chúng đều là những chất rắn màu trắng, xốp, trong thực tế có màu xám là do lẫn tạp chất như C. Ở dạng vô định hình có khối lượng riêng thay đổi, chẳng hạn Cao có khối lượng riêng trong khoảng từ 3,2 - 3,4; SrO - khoảng 3.93 - 4.61, BaO - khoảng 4,7 - 5,8.

Dạng tinh thể được điều chế bằng phương pháp cho nóng chảy, đều kết tinh theo mạng

lập phương đơn giản [mục 3.7(1)].

Đều có khả năng hút ẩm mạnh và hấp thụ CO₂ như oxit của kim loại kiềm. Ví dụ:



Không khí ẩm sau khi cho qua ống đựng Cao chỉ còn chứa 0,2 mg H₂O / 1l không khí; còn với BaO chỉ còn 8,5. 10-6 mg H₂O / 1 /, hơn hẳn những chất làm khô thông thường như CaO, CaCl₂, alumogen (Al₂O₃ khan), H₂SO₄ đặc, KOH, NaOH...

Phản ứng mạnh với H₂O tạo thành hidroxit tương ứng M(OH)₂ đồng thời thoát ra một nhiệt lượng khá lớn [3.7(2)].

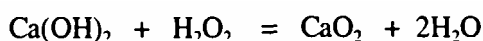
Chúng đều là các oxit bazơ, phản ứng mạnh với axit tạo thành muối. Ở nhiệt độ cao có thể bị kim loại kiềm nhôm hoặc silic khử thành kim loại [mục 3.3(5)].

CaO còn gọi là *vôi sống* được dùng trong công nghiệp xây dựng, làm phân bón, chất chảy trong luyện kim, điều chế CaC₂, CaCO₃ các oxit SrO, BaO được dùng trong công nghiệp chế tạo thủy tinh.

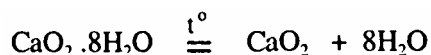
(6) Tương tự các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ cũng tạo ra các peoxit dạng MO₂ và supeoxit dạng MO₄.

Cũng tương tự như hidro peoxit và peoxit của kim loại kiềm, các MO₂ đều có chứa nhóm O₂²⁻ và supeoxit MO₄ có chứa nhóm O₂¹⁻.

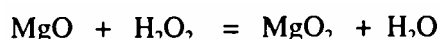
Các peoxit được điều chế bằng cách cho hidroxit tương ứng tác dụng với H₂O₂. Ví dụ:



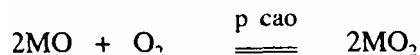
sản phẩm tạo ra là hidrat tinh thể có thành phần MO₂.8H₂O, Sau đó cho các hidrat này mất H₂O ở khoảng 100 - 130⁰C tạo ra peoxit tự do:



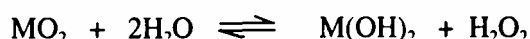
Trong kỹ thuật MgO₂ còn được điều chế bằng cách cho H₂O₂ tác dụng với MgO:



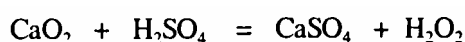
SrO₂ cũng được điều chế bằng cách cho SrO kết hợp trực tiếp với O₂ ở áp suất cao; cũng tương tự SrO₂, khi cho không khí qua ống đựng BaO ung nóng tạo ra BaO₂:



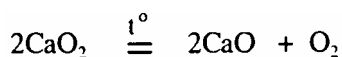
Các peoxit kim loại kiềm thổ đều khó tan trong nước, dung dịch của chúng đều có phản ứng kiềm và đều có tính chất của H₂O₂ do phản ứng:



Đều dễ tan trong axit tạo ra H₂O₂. ví dụ:



Khi đun nóng, bị phân hủy thành oxit và O₂. chẳng hạn như:



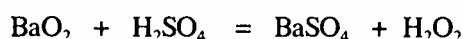
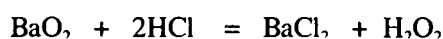
Độ bền của chúng tăng theo độ dương điện của kim loại, peoxit của berili hoàn

toàn không bền, với magie peoxit chỉ biết ở dạng hydrat hóa; CaO₂, SrO₂, BaO₂ đều tách được ở dạng khan. Nhiệt tạo thành của chúng có giá trị như sau:

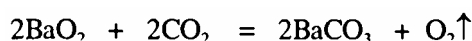
CaO ₂	BaO ₂	BaO ₂	
22,59	56,48	67,78	(kj/ mol)

(7) BaO₂ là chất quan trọng hơn trong các peoxit đã nêu. BaO₂ là chất bột màu trắng, nóng chảy ở 450⁰C và là hợp chất nghịch từ.

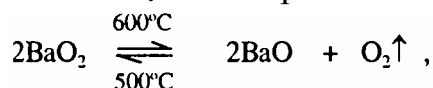
BaO₂ khó tan trong nước, không tan trong rượu và ete, dễ tan trong axit loãng giải phóng H₂O₂:



với H₂O, ban peoxit tạo ra dạng hydrat BaO₂.8H₂O, nhưng với CO₂ tạo ra hợp chất BaCO₃ và O₂:

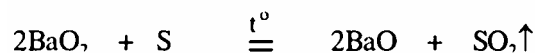
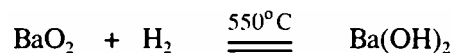


Khi nung nóng cao hơn 600⁰C trong chân không và cao hơn 700⁰ trong không khí, bari peoxit chuyển thành oxit và tách ra oxi. Ngược lại, ở khoảng 500⁰C, Bao kết hợp trực tiếp với oxi tạo thành peoxit:

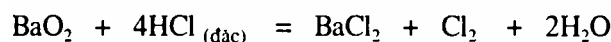


dựa vào phản ứng đó người ta có thể dùng BaO để điều chế oxi từ không khí.

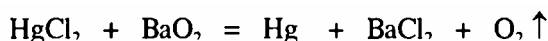
BaO₂ là chất có tính oxi hóa mạnh, khi đun nóng BaO₂ tác dụng với H₂, S, C, NH₃... Ví dụ:



với HCl đặc giải phóng khí Cl₂:



Bên cạnh tính oxi hóa, BaO₂ còn thể hiện tính khử, có thể khử được ion [Fe(CN)₆]³⁻ thành [Fe(CN)₆]⁴⁻; cũng như một số muối của các kim loại nặng, thí dụ muối HgCl₂ theo phương trình:



BaO₂ được điều chế như đã nêu ở trên, hoặc nhiệt phân Ba(OH)₂, Ba(NO₃)₂, BaCO₃ trong luồng không khí. Trong công nghiệp điều chế bằng cách nung Bao trong luồng không khí ở 500⁰C.

BaO₂ được dùng làm chất xúc tác trong phản ứng cracking dầu mỏ; dùng điều chế H₂O₂...

(8) Supeoxit (M₁₁O₄) các kim loại kiềm thổ được tạo ra khi đun nóng các peoxit dưới áp suất cao của oxi. Các hợp chất đó cũng được tạo ra một phần khi đun

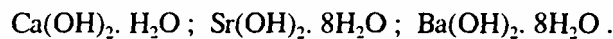
nóng các peoxit với dung dịch H₂O₂ 30%.

Chúng là hợp chất có màu vàng, bị H₂O phân hủy thành peoxit và O₂. Ngược lại các peoxit, độ bền của supeoxit giảm nhanh theo thứ tự CaO₄ - SrO₄ - BaO₄, trong khi CaO₄ nung đến 270⁰C chưa bị phân hủy, thì BaO₄ đã Phân hủy ở 50 - 60⁰C.

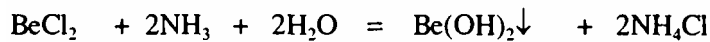
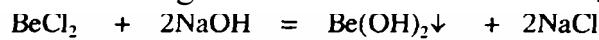
3.8. Hidroxit của kim loại kiềm thổ

(1) Hidroxit M(OH)₂ của các kim loại kiềm thổ dạng vô định hình là chất bột màu trắng.

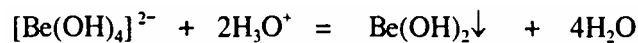
Khi kết tinh từ dung dịch nước thường ở dạng không màu ngâm nước:



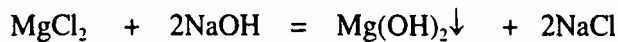
Be(OH)₂ được điều chế bằng cách cho muối berili tác dụng với dung dịch kiềm:



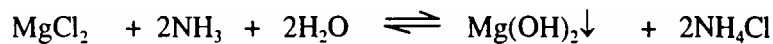
hoặc bằng cách cho hợp chất berilal của kim loại kiềm tác dụng với dung dịch axit:



Mg(OH)₂ cũng được điều chế theo phương pháp như trên:



nhưng Mg(OH)₂ lại không kết tủa hoàn toàn khi cho muối magie tác dụng với dung dịch amoniac, do phản ứng thuận nghịch sau:



trong dung dịch bão hòa muối amoni giải phóng amoniac, nói cách khác, Mg(OH)₂ tan trong dung dịch muối amoni. Vì lẽ đó magie kim loại tác dụng với dung dịch muối amoni mạnh hơn với nước nguyên chất (nhiều hidroxit của kim loại khác cũng có phản ứng tương tự chẳng hạn Mn(OH)₂).

Các hidroxit Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ được điều chế bằng cách cho oxit tương ứng tác dụng với H₂O.

(2)hidroxit các kim loại kiềm thổ đều ít tan trong nước (Tích số tan:

$$T_t \text{Be(OH)}_2 = 2.10^{-18};$$

$$T_t \text{Mg(OH)}_2 = 6.10^{-10}; T_t \text{Ca(OH)}_2 = 5,5.10^{-6}; T_t \text{Sr(OH)}_2 = 3,2. 10^{-4}; T_t \text{Ba(OH)}_2 = 5,0. 10^{-3}.$$

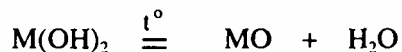
M(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
AH _{ht} (kJ/ mol)	-11,7	-48,5	-51,5
M(OH) ₂ . 8H ₂ O	-	Sr(OH) ₂ . 8H ₂ O	Ba(OH) ₂ . 8H ₂ O
AH _{ht} (kJ/ mol)	-	+ 61,1	+ 63,6

Vì vậy, theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng, khi tăng nhiệt độ thì độ tan của

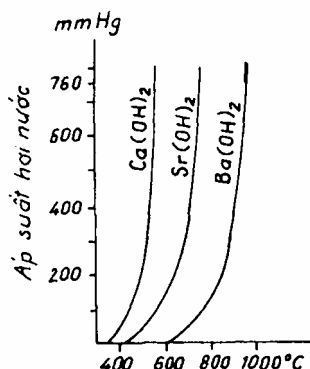
Ca(OH)₂ giảm, còn độ tan của các octahidrat lại tăng (g /100g H₂O):

	0°C	20°C	40°C	80°C	100°C
Ca(OH) ₂	0,185	0,165	0,141	0,094	0,077
Sr(OH) ₂	0,35	0,81	1,76	8,25	28,4
Ba(OH) ₂	1,67	3,98	8,22	101,5	-

Khác với hidroxit các kim loại kiềm, hidroxit các kim loại kiềm thổ đều không bền với nhiệt, độ bền nhiệt tăng lên từ Be(OH)₂ đến Ba(OH)₂, tạo ra oxit và H₂O:



Be(OH)₂ có thể được làm khô đến 100⁰C, nhưng nhiệt độ cao hơn thì bắt đầu bị phân



Hình 31 . Đường cong phân hủy M(OH)₂.

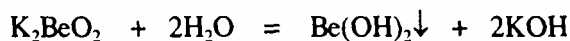
ví dụ:

hủy; Mg(OH)₂ Phân hủy trên 150⁰C; Ca(OH)₂ bị mất H₂O trên 400⁰C, còn Ba(OH)₂ Phải nung trên 1000⁰C. Độ bền nhiệt của các hidroxit đó được thể hiện trên hình 31. Các hidroxit M(OH)₂ đều là những bazơ và đều là hợp chất ion. Trong dung dịch nước tính bazơ tăng dần từ Be(OH)₂ đến Ba(OH)₂; Be(OH)₂ là một bazơ yếu, còn Ba(OH)₂ là một bazơ mạnh.

Tất cả đều dễ tan trong axit để tạo thành muối, riêng Be(OH)₂ còn có khả năng tan trong dung dịch kiềm đậm đặc do tạo thành hidroxoberilat:



Các muối berilat các kim loại nhóm IA bị thủy phân hoàn toàn, khi không có kiềm dư.



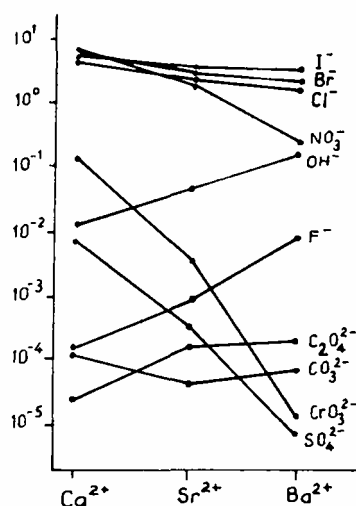
do đó chỉ có thể tách được các muối đó từ dung dịch lợn.

Các hidroxit M(OH)₂ đều có khả năng hấp thụ CO₂ Khi hòa tan Cao trong dung dịch NaOH rồi chúng khô thu được khối rắn được gọi là "vôi tôi xút", được dùng trong phòng thí nghiệm để hấp thụ CO₂, thành phần vôi tôi xút vào khoảng 83% Ca(OH)₂, 5% NaOH và 12% Trong các hidroxit của các kim loại kiềm thổ thì Ca(OH)₂ có nhiều ứng dụng thực tế, làm bazơ mạnh trong kỹ thuật, làm chất

đỉnh kết trong công nghiệp xây dựng.

3.9 Muối của các kim loại kiềm thổ

cũng như muối của các kim loại kiềm, các muối của các kim loại kiềm thổ thường không có màu. Muối tạo ra với các anion Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , S^{2-} , CH_3COO^- đều dễ tan; muối với các anion F^- (trừ BeF_2 dễ tan), CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} (trừ BeSO_4 , MgSO_4 dễ tan) đều khó tan. Độ tan của một số muối quan trọng ở điều kiện thường được so sánh trên hình 32.



Hình 32 . Độ tan các muối Ca, Sr, Ba (mol / l H₂O).

Từ hình 32 ta thấy đối với từng loại muối, độ tan biến đổi khác nhau, có cực đại hoặc cực tiểu ở muối này hoặc muối khác. Nguyên nhân là do khả năng hòa tan của các muối chịu ảnh hưởng của năng lượng mạng lưới của muối và năng lượng hydrat hóa của cation.

Nói chung năng lượng mạng lưới càng lớn thì độ hòa tan giảm và ngược lại năng lượng hydrat hóa càng lớn thì độ hòa tan càng tăng. Tuy nhiên, năng lượng mạng lưới phụ thuộc vào bán kính của cation, nên trong quá trình hòa tan năng lượng mạng lưới đóng vai trò lớn hơn so với năng lượng hydrat hóa. Dưới đây là năng lượng hydrat hóa của ion M^{2+} và năng lượng mạng lưới của muối florua và iotua của kim loại kiềm thổ (bảng 17).

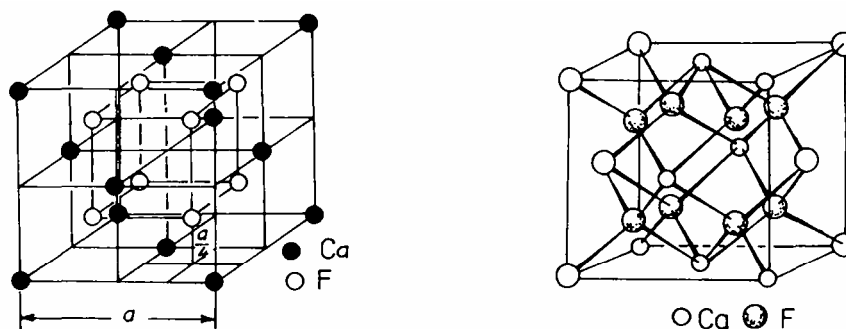
Bảng 17. Năng lượng hydrat hóa của ion M^{2+} và năng lượng mạng muối của muối iotua và iotua của kim loại kiềm thổ

	Mg	Ca	Sr	Ba
Năng lượng hydrat hóa của ion M^{2+}	1908	1577	1431	1289
Năng lượng mạng lưới của muối MF_2	2908	2611	2460	2368
Năng lượng mạng lưới của muối MI_2	2293	2058	-	1866

3.10. Halogenua của các kim loại kiềm thổ

(1) Khác với các kim loại kiềm, tinh thể các halogenua khan của các kim loại kiềm thổ có cấu trúc khác nhau: BeF_2 là chất vô định hình; CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 ,

SrCl₂ có cấu trúc mạng



Hình 33. Mạng tinh thể florit :

	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	SrCl ₂
a(Å)	5,45	5,78	6,19	6,97

florit; MgF₂, CaCl₂, CaBr₂ có cấu trúc mạng rutin; MgBr₂, MgI₂, CaI₂, SrI₂ có cấu trúc mạng bruxit.

Trong tinh thể mạng florit, các con Ca²⁺ tạo ra mạng lập phương tâm diện, có số phối trí bằng 8; các ion F⁻ chiếm ở tâm của tám hình lập phương nhỏ (hình 33).

Trừ các florua MF₂ ít tan, các halogenua còn lại đều dễ tan, độ tan trong dung dịch bão hòa có giá trị như sau (bảng 18).

Bảng 1B. Độ tan các MX₂ ở 25⁰C (mol / l).

Muối	Mg	Ca	Sr	Ba
MF ₂	1,3.10 ⁻³	2,2.10 ⁻⁴	9,7.10 ⁻⁴	8,3.10 ⁻³
MCl ₂	5,7	7,4	3,5	1,8
MBr ₂	5,6	7,5	4,2	3,4
MI ₂	5,3	7,0	5,4	5,2

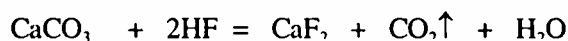
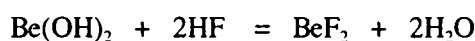
Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đều cao, một số chất như SrBr₂, BaBr₂, SrI₂, BaI₂ bị phân hủy sau khi nóng chảy.

(2) Trong các muối florua thì BeF₂ là dễ tan, khó tan nhất là CaF₂. Tích số tan (Tt) các hợp chất có giá trị như sau

	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
T _t	6,5.10 ⁻⁹	4.10 ⁻¹¹	2,5.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻⁶

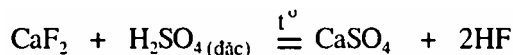
CaF₂, SrF₂, BaF₂ kết tinh cùng kiểu mạng tinh thể, năng lượng mạng lưới giảm, vì kích thước của ion M²⁺ tăng nên độ bền liên kết với ion F⁻ giảm, do đó độ tan giảm.

Các florua trên đều có thể điều chế bằng cách cho M(OH)₂ tác dụng với dung dịch HF loãng hoặc phân hủy muối cacbonat bằng axit HF. Ví dụ:



CaF_2 ở trạng thái khan là chất bột màu trắng, khi tác dụng với hiđro florua tạo ra muối axit dễ tan có thành phần $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

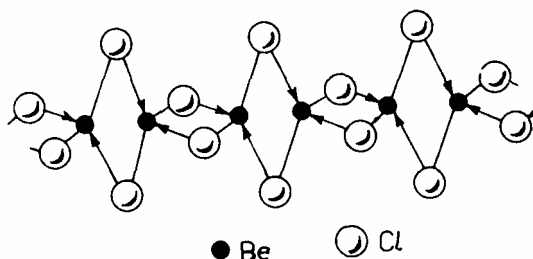
Tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng tách ra hiđro florua:



còn trong dung dịch loãng của các axit mạnh khác hầu như không tan.

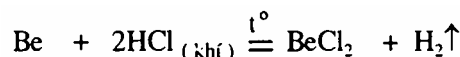
CaF_2 thiên nhiên có nhiều ứng dụng thực tế, được dùng rộng rãi trong công nghiệp đồ gốm, dùng điều chế HF, dùng làm dụng cụ quang học do tính trong suốt của tinh thể đối với tia tử ngoại và hồng ngoại.

(3) Trong các muối clorua thì BeCl_2 là hợp chất cộng hóa trị, ở trạng thái hơi gồm những phân tử tuyến tính Cl - Be - Cl trong đó berili có số phối trí 2; ở trạng thái rắn BeCl_2 có cấu trúc polime dạng sợi với số phối trí 4, tạo ra cấu hình 4 mặt do sự lai hóa sp^3 của nguyên tử berili (hình 34).



Hình 34. Cấu tạo một đoạn mạch polime $(\text{BeCl}_2)_n$.

Trong mạch, mỗi nguyên tử berili liên kết với 2 nguyên tử clo bằng hai liên kết cộng hóa trị bình thường và liên kết với hai nguyên tử clo khác bằng hai liên kết "cho - nhận". BeCl_2 được điều chế bằng cách nung nóng berili kim loại trong luồng khí clo hoặc HCl khô:

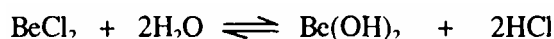


cũng được điều chế bằng cách cho khí clo khô qua hỗn hợp BeO và than nung ở 900°C :



BeCl_2 là chất rắn, ở dạng khan có $T_{\text{nc}} = 450^\circ\text{C}$ và $T_s = 550^\circ\text{C}$ có áp suất hơi cao, dễ tan trong dung môi hữu cơ như rượu, benzen, etc.

BeCl_2 là chất hút ẩm mạnh nên dễ bị chảy rữa trong không khí ẩm, dễ tan trong nước và khi tan phát nhiều nhiệt:



Khi kết tinh từ dung dịch tạo ra tinh thể dạng tetra hiđrat $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hay $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$ Có Cấu hình bốn mặt, trong đó berili có trạng thái lai hóa sp^3 . Hiđrat này cũng chảy rữa trong không khí và khi đun nóng không tạo ra muối khan mà phân hủy tạo ra BeO

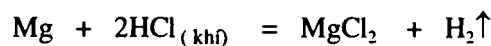


(4) MgCl_2 là chất có nhiều ứng dụng quan trọng trong thực tế so với các halogen khác của beryllium và magie. Tinh thể MgCl_2 có cấu trúc mạng lập phương.

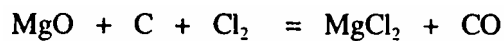
MgCl_2 có trong nước biển, trong khoáng vật bisophtit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và một lượng rất lớn trong cacnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Vì vậy, trong công nghiệp người ta điều chế bằng cách tách MgCl_2 từ nước biển, từ bisophtit và từ cacnalit.

MgCl_2 là sản phẩm phụ khi chế hóa cacnalit thành KCl. Cacnalit nóng chảy trong nước kết tinh ở 176°C đồng thời bị phân hủy, KCl kết tủa gần như hoàn toàn, còn $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nóng chảy ở 106°C) tồn tại ở dạng lỏng.

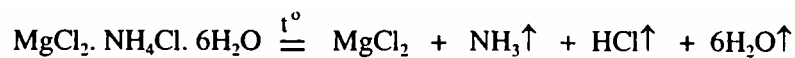
MgCl khan không thể điều chế bằng cách cho bay hơi trực tiếp dung dịch do sự thủy phân. Trong phòng thí nghiệm người ta điều chế MgCl bằng cách cho Mg tác dụng với Cl_2 hoặc HCl khô:



hoặc cho khí O. khô qua hỗn hợp $\text{MgO} + \text{C}$ nung nóng ở nhiệt độ cao:



ngoài ra cũng điều chế được bằng cách đun nóng dung dịch MgCl_2 với NH_4Cl tạo ra tinh thể $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sau đó đun nóng sản phẩm thu được MgCl_2 khan:



Trong dung dịch nước, MgCl_2 tồn tại ở một số dạng hidrat $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2; 4; 6; 8; 12$), bền hơn cả là dạng hexahidrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, chất này kết tinh được từ dung dịch nước ở nhiệt độ thường.

Khi nung, nước kết tinh mất dần và cuối cùng tạo ra MgO:



MgCl_2 là chất dễ tan trong nước, hút ẩm mạnh nên dễ chảy rữa trong không khí; kết hợp với muối clorua kim loại kiềm hoặc amoni tạo ra các muối kép. Ví dụ:



MgCl_2 được dùng để điều chế Mg, dùng trong y khoa, và dùng để sản xuất *ximăng magie*. Loại ximăng này tạo ra khi trộn MgO đã nung trước với dung dịch MgCl_2 đặc. Ximăng magie có độ bền cao với axit và kiềm, dễ mài trơn, dùng để lát sàn nhà, đá mài...

(5) CaCl_2 khan là chất rắn, màu trắng, nóng chảy ở 780°C . Trong thiên nhiên, CaCl_2 có trong nước biển, nước khoáng, trong một số khoáng vật như clorocanxit (CaCl_2), tachidrit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

(CaCl_2 là Sản phẩm phụ của nhiều quá trình sản xuất như sản xuất xoda bằng phương pháp F. Solvay từ nguyên liệu ban đầu là NaCl và CaCO_3 ; sản xuất KClO_3 từ Cl_2 và $\text{Ca}(\text{OH})_2$. CaCl_2 tinh khiết có thể được điều chế bằng cách hòa

tan CaCO_3 tinh khiết trong axit HCl ; còn CaCl_2 khan có thể thu được khi nung $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ở 260°C trong khí quyển hidro clorua. Là chất dễ tan trong nước, quá trình hòa tan CaCl_2 khan phát nhiều nhiệt do hình thành hydrat ($72,84 \text{ kJ/mol}$), còn quá trình hòa tan các dạng hydrat lại là quá trình thu nhiệt, do nguyên nhân đó nên độ hòa tan của CaCl_2 tăng khi nhiệt độ tăng:

$t^\circ\text{C}$	-55	0	10	20	40	60	100	260
Độ tan CaCl_2 (g / 100g H_2O)	42,5	60	65	74,5	115	137	159	347

Trong các hydrat tinh thể của can xi clorua thì dạng hexahidrat là bền hơn cả, nóng chảy ở 30°C , khi đun nóng mất dần H_2O kết tinh và đến 260°C thì khan hoàn toàn:



Ngoài những tính chất của một muối, CaCl_2 còn có khả năng kết hợp với NH_3 , CH_3OH ,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, tạo ra hợp chất $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Cũng vì nguyên nhân đó người ta không dùng CaCl_2 để làm khô khí amoniac.

Do khả năng hút ẩm cao, người ta dùng CaCl_2 khan để làm khô các chất $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ còn được dùng để chế hỗn hợp sinh hàn, hỗn hợp gồm có $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và nước đá với tỉ lệ khối lượng 1,44: 1 có thể làm lạnh đến nhiệt độ ứng với điểm đóng băng $-54,9^\circ\text{C}$. Dung dịch CaCl_2 còn dùng làm chất lỏng để duy trì ở một nhiệt độ nhất định phụ thuộc vào nồng độ của CaCl_2 theo bảng 19; 20 dưới đây.

Bảng 19 Nhiệt độ sôi của dung dịch CaCl_2

Số gam CaCl_2 trong 100g H_2O	6,0	11,5	16,5	21,0	25,0	41,5	69,0
Nhiệt độ sôi ($^\circ\text{C}$)	101	102	103	104	105	110	120
Số gam CaCl_2 trong 100g H_2O	101	137,5	178	222	268	292	305
Nhiệt độ sôi ($^\circ\text{C}$)	130	140	150	160	170	175	178

Bảng 20 Nhiệt độ đông đặc của dung dịch CaCl_2

Số gam CaCl_2 trong 100g dung dịch	0,1	1	5	10	15
Nhiệt độ đông đặc ($^\circ\text{C}$)	-0,051	-0,46	-2,44	-5,89	-10,96
Số gam CaCl_2 trong 100g dung dịch	20	25	30	32,5	-
Nhiệt độ đông đặc ($^\circ\text{C}$)	-18,6	-29,9	-48,0	-51,0	-

(6) BaCl_2 ở dạng khan là những tinh thể màu trắng, ít tan trong rượu, nhưng dễ tan trong nước, độ tan tăng theo nhiệt độ:

$t^\circ\text{C}$	0	10	20	50	100
Độ tan BaCl_2 g/100g H_2O	31,5	33	36	43,5	59

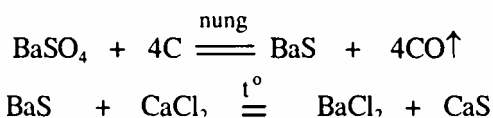
Từ dung dịch nước, bari clorua kết tinh ở dạng dihydrat $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bền trong

không khí ở nhiệt độ thường. Khi đun nóng, chuyển thành monohidrat $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Sau đó chuyển thành muối khan.

Trong kỹ thuật, BaCl_2 được điều chế bằng cách hòa tan viterit (BaCO_3) trong axit HCl:



cũng được điều chế bằng cách dùng than để khử BaSO_4 tạo ra BaS sau đó cho phản ứng với CaCl_2 ở nhiệt độ cao:



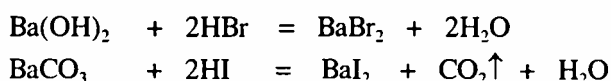
Trong kỹ thuật, BaCl được dùng để làm mềm nước và trong phòng thí nghiệm dùng để định tính và định lượng lớn SO_4^{2-} và để điều chế một số muối khác của bari.

(7) Các muối halogenua khác của kim loại Ca, Sr, Ba thường tách khỏi dung dịch ở dạng

hexahidrat hoặc đihidrat. Nhiều muối chảy rữa trong không khí và tan nhiều trong rượu.

Nhiệt độ nóng chảy của muối khan đều cao.

Người ta cũng điều chế các muối đó theo nguyên tắc chung là trung hòa hidroxit hoặc cacbonat bằng axit tương ứng. Ví dụ:



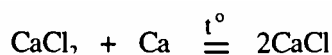
Các muối khan clorua, bromua, iotua đều có khuynh hướng kết hợp với NH_3 tạo ra các hợp chất có thành phần $\text{MX}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Theo chiều từ Ca - Sr - Ba độ bền các hợp chất đó giảm xuống. Chẳng hạn, áp suất của amoniac đạt đến 50 mmHg đối với $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ ở 96°C ; với $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ ở 62°C ; với $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ chỉ ở 20°C .

Trong dung dịch nước, các amiacat này đều bị phân hủy.

Ngoài các halogenua dạng MX_2 , các kim loại Ca, Sr, Ba còn tạo ra các muối dạng MX, chẳng hạn CaCl, CaI, CaF, BaCl.

Các hợp chất này đều bền ở nhiệt độ cao và có màu khác nhau. Tinh thể CaCl có màu tím đỏ bền trên 800°C ; tinh thể CaI - màu nâu bền trên 780°C ; CaI màu vàng da cam bền trên 1400°C .

Các muối trên thường được tạo ra khi nung muối với kim loại tương ứng, ví dụ:



để nguội chúng bị phân hủy dần theo hướng ngược lại. Bị phân hủy trong không khí ẩm theo phương trình:



BaCl còn được tạo thành ở catot khi điện phân BaCl_2 nóng chảy, do đó việc điều chế Ba bằng cách điện phân BaCl_2 nóng chảy xảy ra khó khăn hơn nhiều so với

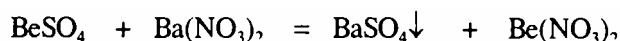
quá trình điều chế Ca và Sr.

3.11. Nitrat của các kim loại kiềm thổ

(1) Nitrat của các kim loại kiềm thổ cũng tương tự các muối nitrat khác là đều dễ tan trong nước trừ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ít tan ($T_t = 4,5 \cdot 10^{-3}$).

Dựa vào quang phổ Ronghen, người ta đã xác định được cấu trúc tinh thể của $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ đều có dạng florit. Trong mạng tinh thể, các cation M^{2+} đều tạo ra mạng lập phương tâm diện, mỗi nhóm NO_3 được phân bố trong tám hình lập phương nhỏ, nhưng không phân bố ở tâm hình lập phương như ion F^- trong mạng florit (xem mục 3.10, hình 33).

(2) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ được điều chế bằng phản ứng trao đổi giữa BeSO_4 và $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ trong dung dịch nước:



$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ cũng được điều chế bằng cách hòa tan $\text{Be}(\text{OH})_2$ trong HNO_3 . Tinh thể tách ra khỏi dung dịch nước ở dạng trihidrat $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Khi đun nóng đến 60°C , tinh thể nóng chảy đồng thời tách H_2O kết tinh; đến 100°C bắt đầu tách HNO_3 và đến 200°C bị phân hủy hoàn toàn tạo ra BeO .

(3) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ kết tinh từ dung dịch nước ở dạng hexahidrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Khi đun nóng đến khoảng 90°C bắt đầu tách H_2O kết tinh tạo ra $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; đến $129,5^\circ\text{C}$ thì nóng chảy đồng thời tách HNO_3 và sau đó khi tiếp tục nung đến nhiệt độ cao hơn muối bị phân hủy hoàn toàn tạo ra MgO tinh khiết.



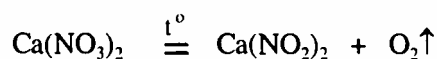
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ được điều chế bằng hòa tan kim loại, oxit, hoặc cacbonat trong HNO_3 . Cũng là chất hút ẩm mạnh và cũng tương tự muối clorua, tạo ra muối bazơ khi đun nóng nhẹ dung dịch.

(4) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ cũng được điều chế bằng cách hòa tan CaCO_3 hoặc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong HNO_3 .

Tinh thể tách khỏi dung dịch nước ở dạng tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nóng chảy trong nước kết tinh ở 40°C .

Khi đun nóng trên 100°C , dạng tetrahidrat chuyển thành dạng khan, rất hút ẩm, rất dễ tan trong nước và trong rượu.

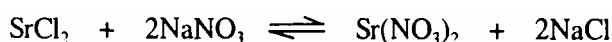
Khi đun nóng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy (561°C) bắt đầu tách ra oxi và muối nitrit:



sau đó nung mạnh tạo ra CaO và các oxit của nitơ.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ được dùng làm phân bón.

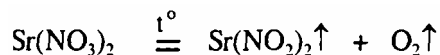
(5) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ được điều chế bằng phản ứng trao đổi giữa SrCl_2 và NaNO_3 :



phản ứng dựa trên cơ sở $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ có độ hòa tan bé hơn SrCl_2 và NaNO_3 .

Cũng được điều chế bằng cách hòa tan SrCO_3 trong HNO_3

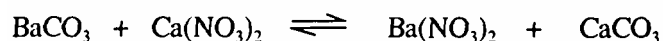
Tinh thể tách ra khỏi dung dịch ở dạng tetrahiđrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Khi nung ở nhiệt độ cao hơn 100°C , H_2O kết tinh tách dần và sau đó biến thành dạng khan $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ở $T_{\text{nc}} = 645^\circ\text{C}$. Khi nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy, bắt đầu tách ra O_2 và tạo ra muối nitrit:



sau đó nung mạnh tạo ra SrO và các oxit của nitơ. Chỉ ở nhiệt độ khá cao mới phân hủy hoàn toàn. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ được dùng để chế pháo hoa, pháo hiệu màu đỏ.

(6) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ được điều chế bằng cách hòa tan BaCO_3 ở dạng viterit trong HNO_3 loãng.

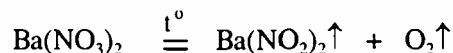
Một phương pháp khác là dùng phản ứng trao đổi giữa BaCl_2 và NaNO_3 hoặc BaCO_3 và $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:



Ở nhiệt độ thường, kết tinh ở trạng thái khan $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ có $T_{\text{nc}} = 572^\circ\text{C}$. Ở nhiệt độ dưới 12°C tinh thể tách ra ở dạng dihiđrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ rất khó tan trong nước nóng so với các nitrat của các kim loại kiềm thổ khác. Không tan trong rượu.

Khi nung mạnh $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bắt đầu tách ra oxi chuyển thành muối nitrit và chỉ khi nung thật mạnh mới chuyển thành oxit BaO và các oxit của nitơ:



$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ được dùng để điều chế oxit và hiđroxit bari tinh khiết. Cũng được dùng để chế pháo hoa, pháo hiệu màu lục.

3.12. Cacbonat của kim loại kiềm thổ

(1) Muối cacbonat của các kim loại kiềm thổ là những muối khá phổ biến trong thiên nhiên ở các dạng khoáng vật khác nhau.

Magie tồn tại ở dạng manhezit MgCO_3 ; đolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; hiđromanhezit $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ít phổ biến hơn là các khoáng vật stroxianit SrCO_3 , viterit BaCO_3 . Phổ biến nhất là khoáng vật chứa canxi cacbonat như canxit và aragonit. Thành phần hóa học chính của hai loại khoáng vật đó là CaCO_3 .

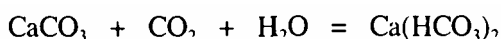
Canxit tồn tại ở các dạng khác nhau như đá Băng Đảo, đá vôi đá cẩm thạch, đá phấn. Đá Băng Đảo có nhiều ở Băng Đảo thường gặp dưới dạng tinh thể lớn, trong suốt, không màu, có khả năng chiết quang nên được dùng làm dụng cụ quang học. Đá vôi là dạng phổ biến nhất của canxit, được dùng để sản xuất CaO , CO_2 , làm vật liệu xây dựng... Đá cẩm thạch được tạo nên trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao; đá cẩm thạch có nhiều màu khác nhau làm vật liệu trang trí trong xây dựng. Đá phấn là dạng mềm của đá vôi như các loại vò sò, vò hào, hén... Ngoài ra, CaCO_3 còn có ở dạng natrocanxit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Uranotalit $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{UO}_2(\text{CO}_3) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

(2) Các muối cacbonat của kim loại kiềm thổ đều là chất ở dạng tinh thể, đều

khó tan trong nước. Tích số tan có giá trị như sau (T_t):

	BeCO₃	MgCO₃	CaCO₃	SrCO₃	BaCO₃
T_t	1.10^{-3}	4.10^{-5}	$4,8.10^{-9}$	$1.1.10^{-10}$	$5,1.10^{-9}$

Trong dung dịch có chứa dư khí CO₂, các muối cacbonat của Ca, Sr, Ba lại tan do tạo ra muối hidrocacbonat M(HCO₃)₂:



Phản ứng trên giải thích hiện tượng ăn mòn đá vôi trong thiên nhiên, và do phản ứng đó nên trong nước sông, nước ngầm có chứa một lượng đáng kể Ca(HCO₃)₂.

Khi để trong không khí hoặc khi đun nóng, các muối đó đều phân hủy tách ra CO₂:



Phản ứng trên giải thích sự hình thành thạch nhũ, suối hóa đá, cần ấm, cần nôi hơi.

Trái lại các muối trung hòa BeCO₃ và MgCO₃ lại tồn tại trong dung dịch chứa lượng dư CO₂, do chúng bị thủy phân tạo ra kết tủa là những muối cacbonat bazơ [M(OH)]₂CO₃. Muối bazơ này luôn luôn được tạo thành khi cho dung dịch cacbonat kiềm tác dụng với muối của Be và Mg.

(3) Cũng như muối cacbonat của các kim loại khác, các axit(kể cả axit axetic) đều phân hủy cacbonat kim loại kiềm thổ tách ra CO₂; ví dụ:



Khác với cacbonat của kim loại kiềm M₂CO₃, các muối MCO₃ đều bị nhiệt phân hủy, độ bền nhiệt tăng từ MgCO₃ đến BaCO₃ ứng với nhiệt độ phân hủy như sau:

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
t ^o C	540	897	1290	>1360

sự phụ thuộc áp suất của CO₂ với nhiệt độ trong quá trình nhiệt phân như sau (bảng 21) Từ bảng 21 ta thấy rằng khi nhiệt phân CaCO₃ trên 897^oC thì áp suất của CO₂ bằng áp suất của khí quyển; trong khi đó nung BaCO₃ đến 900^oC, áp suất hơi của CO₂ mới chỉ đạt 0,2 mmHg.

Bảng 21. áp suất phân hủy của MCO₃

MCO ₃	Áp suất của CO ₂ (mm Hg)								
	400°C	450°C	500°C	540°C	560°C	600°C	650°C	700°C	750°C
MgCO ₃	0,1	6,8	100	740	-	-	-	-	-

CaCO ₃	0	0	0,1	-	0,4	1,8	6,9	22,2	63
-------------------	---	---	-----	---	-----	-----	-----	------	----

MCO ₃	Áp suất của CO ₂ (mm Hg)							
	800°C	850°C	897°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
CaCO ₃	167	302	760	-	-	-	-	-
BaCO ₃	0	0	0	0,2	2,7	17,7	92	382

(4) BeCO₃ Chỉ có thể kết tủa trong dung dịch khi có mặt đồng thời trong dung dịch với lượng dư khí CO₂. Khi cho muối cacbonat kim loại kiềm tác dụng với dung dịch muối berili tạo ra muối bazơ dạng [Be(OH)]₂CO₃. Muối bazơ này có thể chuyển thành muối trung hòa khi đun nóng với dung dịch KHCO₃ đặc.

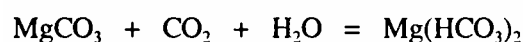
BeCO₃ là chất rắn màu trắng, khó tan trong nước, nhưng lại dễ tan trong lượng dư cacbonat kim loại kiềm, đặc biệt dễ tan trong dung dịch đặc (NH₄)₂CO₃ do tạo ra các muối kép M₂[Be(CO₃)₂].

BeCO₃ kết tinh từ dung dịch ở dạng tetrahiđrat BeCO₃.4H₂O, khi đun nóng đến nhiệt độ 100⁰C chuyển thành muối khan, khi đun đến nhiệt độ cao hơn bị phân huỷ tách ra CO₂

(5) MgCO₃ là chất rắn màu trắng khó tan trong nước (9,4 mg trong 100 g H₂O ở 18⁰C). Khi đun nóng dung dịch, cũng bị thủy phân tạo thành muối cacbonat bazơ.

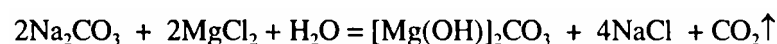
Tan trong dung dịch dư cacbonat kim loại kiềm và trong dung dịch (NH₄)₂CO₃ đậm nhưng khó hơn BeCO₃; quá trình tan do tạo ra các muối kép như K₂[Mg(CO₃)₂].4H₂O, KH[Mg(CO₃)₂].4H₂O. Amoniac cũng tạo ra hợp chất tương tự, vì vậy khi cho dung dịch (NH₄)₂CO₃ đậm tác dụng với muối magie không tạo ra kết tủa.

Tan trong axit tạo thành muối magie. Mặt khác khi cho khí CO₂ qua chất lỏng có chứa huyền phù MgCO₃ huyền phù này dễ tan do tạo muối bicacbonat:



khi đun nóng, Mg(HCO₃)₂ bị phân huỷ thành MgCO₃.

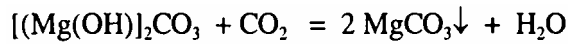
Khi cho muối magie tác dụng với muối cacbonat của kim loại kiềm tạo thành muối bazơ theo phương trình:



vì vậy phản ứng phải thực hiện trong dung dịch có lượng dư khí CO₂.

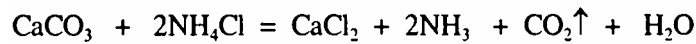
Muối cacbonat bazơ của magie là chất bột màu trắng ít tan trong nước (0,02% ở 15⁰C có thành phần gần đúng: Mg(OH)₂.xMgCO₃. nH₂O (X=3; 4...; n = 3; 4; 5...).

MgCO₃ tinh khiết được điều chế bằng cách thổi CO₂ tinh khiết lên bề mặt magie cacbonat bazơ đun nóng tới 150 - 220⁰C đến khi bột trắng xộp tạo ra có khối lượng không đổi, sau đó được bảo quản trong khí quyển CO₂:



MgCO₃ tách ra từ dung dịch nước ở dạng tinh thể MgCO₃.5H₂O ở 16⁰C; còn nhiệt độ cao hơn thì ở dạng trihiđrat hoặc monohiđrat.

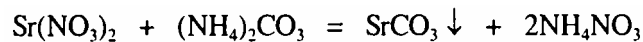
(6) CaCO₃ là Chất kết tinh màu trắng, ít tan trong nước, độ tan trong nước vào khoảng 1,4 mg /100 gH₂O ở 25⁰C, tan nhiều hơn trong dung dịch chứa lượng dư NH₄Cl. Khi đun sôi CaCO₃ với dung dịch NH₄Cl, CaCO₃ Sẽ bị phân hủy hoàn toàn:



CaCO₃ được điều chế bằng cách cho muối canxi tác dụng với muối cacbonat kim loại kiềm hoặc amoni, cũng được điều chế bằng cách cho dung dịch nước vôi hấp thụ CO₂ Từ dung dịch nóng, CaCO₃ kết tinh ở dạng tinh thể, còn nếu là dung dịch nguội lại kết tủa ở dạng vô định hình.

Dạng bột mịn nhân tạo được dùng để chế xà phòng đánh răng; dùng trong y khoa chữa bệnh thiếu canxi, bệnh dư axit trong dịch vị...

(7) SrCO₃ được điều chế bằng cách cho muối stroni tan tác dụng với dung dịch (NH₄)₂CO₃:

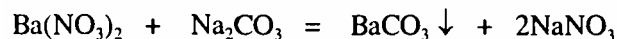
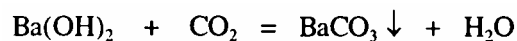


SrCO₃ là chất rắn màu trắng, rất khó tan trong nước. Trong dung dịch SrCO₃ bị thủy phân một phần tạo ra môi trường kiềm.

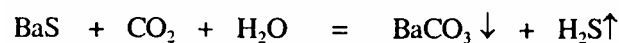
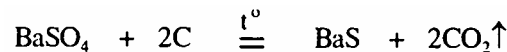
Tan nhiều trong dung dịch có chứa CO₂ do phản ứng tạo ra hidro cacbonat. Khi nung nóng, phân hủy tách CO₂ nhưng khó hơn so với CaCO₃.

(8) BaCO₃ là chất rắn màu trắng, ít tan trong nước. Dung dịch bão hòa có phản ứng kiềm do bị thủy phân.

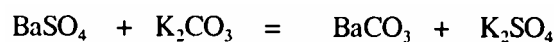
BaCO₃ được điều chế bằng cách cho dung dịch Ba(OH)₂ hấp thụ CO₂ hoặc cho dung dịch muối bari tác dụng với muối cacbonat kim loại kiềm:



Trong công nghiệp BaCO₃ được điều chế bằng cách dùng than để khử BaSO₄ khi nung hỗn hợp ở 600 - 800⁰C tạo ra BaS, sau đó cho CO₂ tác dụng với dung dịch BaS tạo ra kết tủa BaCO₃:



Cũng có thể bằng cách đun nóng huyền phù BaSO₄ với dung dịch đậm đặc K₂CO₃:



BaCO₃ tan trong axit; tan một ít trong dung dịch chứa CO₂ do tạo ra Ba(HCO₃)₂. cũng lưỡng tự các muối cacbonat kim loại kiềm thổ khác, BaCO₃ cũng tan một phần trong các dung dịch muối amoni do tạo ra các muối kép.

3.13. Sunfat của kim loại kiềm thổ

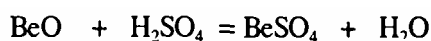
(1) các muối sunfat của kim loại kiềm thổ đều là chất kết tinh màu trắng. Hai muối BeSO_4 và MgSO_4 đều dễ tan, các muối còn lại đều khó tan, độ tan giảm dần từ BeSO_4 trên BaSO_4 ; ở 20°C độ tan (g/ 100g H_2O) như sau

:

	BeSO_4	MgSO_4	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4
Độ tan (g/100g H_2O)	39,9	35,5	0,203	0,015	$2 \cdot 10^{-4}$
Tích số tan (T_t)	-	-	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$

Muối sunfat của các kim loại kiềm thổ đều tạo ra sunfat kép với các kim loại kiềm dạng $\text{M}_2^1 \text{M}^{11}(\text{SO}_4)_2$. (Trong đó M^1 là các kim loại kiềm; M^{11} là kim loại kiềm thổ).

(2) BeSO_4 tạo thành khi đun nóng Beo hoặc $\text{Be}(\text{OH})_2$ trong H_2SO_4 dư:



tinh thể BeSO_4 tách ra ở dạng tám mặt không màu $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ngoài ra còn các dạng $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Trong dung dịch nước, BeSO_4 bị thủy phân một phần nhưng mức độ thủy phân kém hơn BeCl_2 .

Khi làm bay hơi dung dịch không chứa H_2SO_4 , tinh thể tách ra ở dạng muối bazơ.

Khi nung tinh thể hiđrat $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ đến 230°C chuyển thành muối khan, nung ở nhiệt độ cao hơn, bắt đầu tách SO_3 và sau đó chuyển thành BeO tinh khiết:

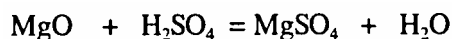


(3) MgSO_4 ở trạng thái khan là chất bột màu trắng. Tinh thể muối tách ra - từ dung dịch nước - ở dạng hiđrat. Người ta đã biết các dạng 1; 2; 4; 5; 6; 7 và 12 phân tử H_2O , trong đó các dạng 2; 4; 5 phân tử H_2O là ít bền; còn lại đều bền và quan trọng hơn cả là monohiđrat $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kizerit) và dạng hepta hiđrat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ loạng muối trắng).

Một số dạng hiđrat trên, bền trong khoảng nhiệt độ sau:

$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	bền trong khoảng từ $-3,9^\circ\text{C}$ đến $1,8^\circ\text{C}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	bền trong khoảng từ $1,8^\circ\text{C}$ đến $48,3^\circ\text{C}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	bền trong khoảng từ $48,3^\circ\text{C}$ đến 68°C
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	bền trong khoảng cao hơn 68°C

MgSO_4 Cũng được điều chế bằng cách cho MgO tan trong H_2SO_4 30%:



tinh thể tách ra ở dạng $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Muốn điều chế dạng khan MgSO_4 cần đun dạng $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ đến 238°C . Nếu nung ở nhiệt độ cao hơn sẽ tách dần SO_3 .

Trong thiên nhiên, MgSO_4 ở dạng khoáng chất kizerit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) và dạng muối đắng ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Khoáng chất kizerit rất khó tan trong nước kể cả khi đun nóng.

Kizerit thiên nhiên được dùng để điều chế MgO và SO_2 khi nung đỏ với than:



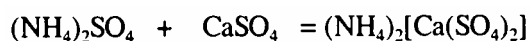
" Muối đắng" dùng trong công nghệ sợi, giấy và dùng trong y khoa làm thuốc tẩy, nhuận tràng, thông mật.

MgSO_4 tạo ra muối kép với kim loại hóa trị I trong đó đáng chú ý là dạng xenit có thành phần $\text{M}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; quan trọng là chất $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ đôi khi được dùng làm phân bón.

(4) CaSO_4 là muối quan trọng hơn cả trong các muối sunfat kim loại kiềm thổ. Là chất rắn màu trắng, ít tan trong nước (ở 20°C nó tan khoảng 203,6 mg trong 100 g H_2O). Độ tan tăng chậm khi tăng nhiệt độ, nhưng quá 50°C độ tan giảm dần. Đường cong độ tan có cực đại ở khoảng $30 - 40^\circ\text{C}$.

Trong dung dịch muối sunfat của kim loại khác, độ tan của CaSO_4 giảm xuống nhưng trong H_2SO_4 đặc độ tan của CaSO_4 lại cao hơn nhiều vì một phần đã tạo ra các hợp chất kép như $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ và $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, những hợp chất loại đó đã được tách ra ở trạng thái tự do. Với sunfat kim loại kiềm, CaSO_4 đã tạo ra những muối khó tan, những muối kép đó cũng gặp trong thiên nhiên, ví dụ muối globe $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; muối sinvinit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

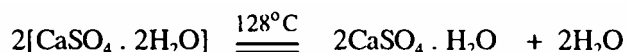
Trong dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, độ tan của CaSO_4 lại tăng lên do tạo thành muối phức:



Người ta cũng lợi dụng tính chất này để tách Ca ra khỏi Sr vì muối tương tự của Sr lại ít tan hơn.

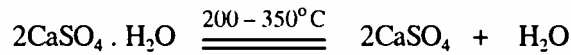
CaSO_4 tinh khiết được điều chế bằng cách cho CaCl_2 dư tác dụng với dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Kết tủa tách ra ở dạng vi tinh thể hình kim dihidrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ở dưới 66°C . Nếu nhiệt độ trên 66°C lại tách ra ở dạng khan. Trong thiên nhiên tồn tại ở dạng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gọi là *thạch cao*. Thạch cao có cấu trúc lớp nên có thể tách thành lá mỏng.

Khi đun nóng đến gần 128°C thạch cao mất một phần H_2O kết tinh thành hemihidrat $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hay $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) gọi là thạch cao *nung*:



Thạch cao nung là chất bột màu trắng, sau khi trộn với một ít nước thành hệ cháo lỏng, có khả năng đông cứng nhanh do các vi tinh thể $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ đan xen vào nhau. Lợi dụng khả năng này người ta dùng thạch cao nặn tượng, làm khuôn đúc, làm vật liệu xây dựng, bó chuẩn hình trong y học, ví dụ bó xương gãy...

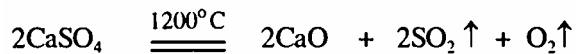
Khi nung trong khoảng $200 - 350^\circ\text{C}$ thạch cao nung chuyển thành CaSO_4 khan tan được trong nước:



Nung đến gần 500°C , chuyển thành dạng không tan trong nước, không tương tác với nước, vì vậy không thể làm vật liệu dính kết, gọi là *thạch cao chết*.

Nung đến khoảng $900 - 1000^\circ\text{C}$ là chất bột màu trắng khô có khả năng hút ẩm, nên được dùng làm khô. Không khí ẩm, sau khi qua ống đựng CaSO_4 chỉ còn lại khoảng $0,005 \text{ mg H}_2\text{O}$ trong một lít không khí.

Nung đến 1200°C bắt đầu phân hủy tạo ra CaO :



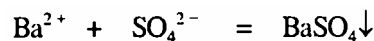
(5) SrSO_4 thường gặp trong thiên nhiên ở dạng khoáng vật seletin, là nguyên liệu chủ yếu dùng để điều chế các hợp chất của stronti.

SrSO_4 rất ít tan trong nước, ở 18°C độ tan vào khoảng $11,4$ mà trong $100\text{g H}_2\text{O}$. với muối sunfat kim loại kiềm, chẳng hạn K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Stronti sunfat tạo ra những muối kép khó tan.

Cũng tương tự CaSO_4 , SrSO_4 Cũng bị nhiệt phân tách ra SO_3 nhưng nhiệt độ cao hơn nhiều so với CaSO_4 .

(6) BaSO_4 là Chất bột màu trắng, hầu như không tan trong nước, ở 18°C - $100\text{g H}_2\text{O}$ chỉ hòa tan được $0,22 \text{ mg BaSO}_4$. Trong H_2SO_4 đặc độ hòa tan của BaSO_4 tăng lên do tạo ra phức chất.

BaSO_4 nóng chảy ở 1580°C và tiếp theo đó là bay hơi hoàn toàn. Bari sunfat được điều chế bằng cách kết tủa từ dung dịch khí cho dung dịch muối bari tác dụng với dung dịch H_2SO_4 hoặc dung dịch chứa ion SO_4^{2-} khác:



Vì bền đối với không khí và một số các khí khác nên BaSO_4 được dùng rộng rãi trong công nghệ sơn ô tô. Mặt khác, vì không tan trong nước và trong các axit vô cơ loãng nên BaSO_4 không độc như một số các muối khác của bari trong đó có BaS , BaCl_2 , BaCO_3 lại rất độc. BaSO_4 lại có tác dụng cản quang, không cho tia Ronghen đi qua nên người ta cho bệnh nhân uống một ít bột đó với nước trước khi dùng X - quang để chiếu hoặc chụp dạ dày, ruột.

CHƯƠNG 4

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIIA (NHÔM - GALI - INĐI - TALI)

4.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IIIA

(1) Nhóm IIIA thuộc bảng tuần hoàn gồm các nguyên tố B (Borum), Al (Aluminium), Ga (Gallium), In (Indium) và Tl (Thallium) .

• Bo được nhà bác học người Anh là Đêvi (H.Devy) và hai nhà hóa học người Pháp là Gay Luyxăc (J.Gay-lussac) và Têna (L.Thenard) tìm ra năm 1808 khi dùng kali để khử oxit boric; nhưng đến đầu thế kỷ 20 mới được một nhà hóa học người Mỹ là Ventrau (E. Weitraub) điều chế được dạng tinh khiết 99%. Nhôm là nguyên tố phổ biến trong thiên nhiên , nhưng chỉ đến năm 1825 lần đầu tiên mới được nhà vật lý người Đan Mạch là Ôxtet (J.C.Oersted) điều chế ở dạng tinh khiết . Gali được nhà hóa học người Pháp Lecoq Đơ Boabôđrăng (Lecoq de Boisbaudran) phát minh ra năm 1875 khi nghiên cứu quặng sfalerit (ZnS). Năm 1863 hai nhà hóa học người Đức là Rai cơ (F.Raich) và Ricte (T. Richter) phát hiện ra nguyên tố mới trong chế phẩm kẽm clorua. Muộn hơn các nguyên tố trên , vì là nguyên tố phân tán nên tali mới được tìm ra giữa thế kỷ thứ 19 (1861) khi nhà khoa học người Anh là Cruc (W . Crookes) nghiên cứu chất thải nhà máy sản xuất axit sunfuric bằng phương pháp phân tích phổ .

(2) Nguyên tử khối, số thứ tự nguyên tố và sự phân bố electron như sau :

Nguyên tố	Kí hiệu	Số thứ tự	Nguyên tử	Phân bố electron						Hóa trị
				2	3					
Bo	B	5	10,82	2	3					III
Nhôm	Al	13	26,98		8	3				I, III
Gali	Ga	31	69,72	2	8	18	3			I, II, III
Inđi	In	49	114,82		8	18	18	3		I, II, III
Tali	Tl	81	204,39	2	8	18	32	18	2	I, II, III

Mặc dù đều có ba electron hóa trị là ns^2np^1 , nhưng chỉ có các nguyên tố B và Al các electron đó mới nằm ngoài lớp vỏ khí trơ, nghĩa là lớp vỏ bền. Các nguyên tố còn lại đứng sau dãy nguyên tố chuyển tiếp trong mỗi chu kỳ, nên lớp electron ở phía trong sát lớp electron hóa trị lại là 18 electron, do đó tính chất của các nguyên tố nhóm IIIA không biến đổi đều như nhóm IIIA không biến

đều như nhóm IA và IIA.

(4) Sau đây là một số đặc điểm của các nguyên tố nhóm IIIA.

Bảng 22 . Một số đặc điểm của các nguyên tử các nguyên tố nhóm lửa

Nguyên tố	Bán kính nguyên tử	Bán kính ion M^{3+} (Å)	Thế ion hóa (eV)			
			I_1	I_2	I_3	$I_1+I_2+I_3$
B	0,83	0,20	8,30	25,15	37,93	71,38
Al	1,26	0,57	5,95	18,82	28,44	53,21
Ga	1,27	0,62	6,0	20,43	30,60	57,03
In	1,44	0,92	5,8	18,79	27,90	52,49
Tl	-	1,05	6,1	20,32	29,80	56,22

- Nhìn chung năng lượng ion hóa của các nguyên tố nhóm IIIA biến đổi không đều như các nhóm IA và IIA . Năng lượng ion hóa của B tương đối lớn do đó B rất khó mất 3 electron để tạo ra cation trong các hợp chất ion, mà chủ yếu tạo ra hợp chất cộng hóa trị ; trong khi đó sự hình thành ion Al^{3+} lại xảy ra dễ hơn do bán kính nguyên tử tăng, đồng thời năng lượng hydrat hóa của ion Al^{3+} cũng khá lớn. Chính điều đó cho chúng ta hiểu được tại sao tính chất của bo khác với nhôm và các nguyên tố còn lại trong cùng nhóm; trong khi Al là kim loại còn B là phi kim, các hợp chất B_2O_3 và $B(OH)_3$ có tính axit, $Al(OH)_3$ lại có tính bazơ.

- Từ Al đến Ga - tổng năng lượng ion hóa lại tăng lên chứng tỏ tính kim loại hơi giảm xuống. Từ Ga đến In tính kim loại lại tăng lên , nhưng từ In đến Tl tính kim loại lại giảm xuống, thể hiện ở sự thay đổi tổng năng lượng ion hóa. Sở dĩ có sự biến đổi không đều đó là do Ga là nguyên tố đứng sau các kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất, nên chịu ảnh hưởng của sự co d ; còn Tl đứng sau các lanthanit nên chịu ảnh hưởng của sự co lanthanit (cof).

(5) Các nguyên tố nhóm IIIA có số oxi hóa chủ yếu là +3, nhưng vì năng lượng ion hóa thứ nhất bé hơn nhiều so với tổng năng lượng ion hóa thứ hai và thứ ba nên từ Al đến Tl Còn có khả năng tạo ra số oxi hóa +1 , độ bền của số oxi hóa +1 tăng lên từ Al đến Tl, ở Tl có nhiều hợp chất Tl(I) bền hơn các nguyên tố còn lại.

(6) Thế điện cực của B không xác định được do B không tạo nên cation trong dung dịch, còn các nguyên tố còn lại có thế điện cực lớn hơn các kim loại kiềm thổ . Một số hằng số lý học quan trọng của các nguyên tố nhóm IIIA nêu trong

bảng 23.

(7) Nói chung , về nhiều mặt, bo giống silic nhiều hơn so với nhôm và các nguyên tố còn lại , như hợp chất halogenua của B và Si (trừ BF_3) đều dễ bị thủy phân , trong khi Al halogenua chỉ bị thủy phân một phần ; hợp chất của B và Si với hiđrô đều là chất dễ bay hơi và tự bốc cháy còn nhôm halogenua là chất rắn polime $(\text{AlH}_3)_n \dots$

(8) Gali có nhiệt độ nóng chảy thấp là do ở trạng thái rắn, gali có mạng lưới phân tử Ga_2 ; gali lại có nhiệt độ sôi cao là do khi sôi phân tử Ga_2 phân hủy thành nguyên tử.

Bảng 23. Một số hằng số lý học quan trọng của kim loại nhóm IIIA

Tính chất	B	Al	Ga	In	Tl
Nhiệt độ nóng chảy (T_{nc} °C)	2300	660	29,8	157	304
Nhiệt độ sôi (T_s °C)	~2550	2270	~2070	~2300	-1457
Khối lượng riêng (g/cm^3)	2,33	2,70	5,93	7,29	11,8
Độ âm điện ⁽¹⁾	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Thế điện cực (V):					
$\text{M}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{M}^0$	-	-1,66	-0,53	-0,34	(+0,72)
$\text{M}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{M}^0$	-	-	-	-	-0,335

⁽¹⁾ Theo Pauling.

(9) Nhôm kết tinh theo mạng lập phương tâm diện với khoảng cách giữa hai nguyên tử $\alpha = 4,0414 \text{ \AA}$ (hình 1).

• Tali có hai dạng thù hình, trong đó có một dạng kết tinh theo mạng lục phương, cả hai dạng đó biến đổi cho nhau ở 235°C .

4.2. Trạng thái thiên nhiên và các thành phần đồng vị

(1) Trong thiên nhiên , B và Al là những nguyên tố khá phổ biến. Độ phổ biến của Al trong vỏ quả đất đứng vào hàng thứ tư sau các nguyên tố O, H, và Si. Còn các nguyên tố Ga, In và Tl là những nguyên tố hiếm , ít phổ biến và rất phân tán .

Trong vỏ quả đất sự phân bố đó như sau :

Nguyên tố	% số nguyên tử	% khối lượng
-----------	----------------	--------------

B	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Al	6,6	8,8
Ga	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
ln	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Tl	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$

(2) Khoáng vật chính của B là borac ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) - là khoáng vật được biết nhiều nhất. Ngoài ra các khoáng vật có ý nghĩa rất lớn trong kỹ thuật là boraxit ($2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$), kecnit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), xaxolin (H_3BO_3)

- Phần lớn nhôm trong vỏ quả đất tập trung ở dạng khoáng vật alumosilicat như octoclazơ ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) mica ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) nefelin ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) caolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Khoáng vật quan trọng của nhôm là boxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) và criolit ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). ở Việt Nam có nhiều mỏ chứa boxit ở các tỉnh Hà Tuyên, Sơn La, Lai Châu, Tây Nguyên...

- Người ta không biết được các khoáng vật riêng của gali, indi và tali. Các nguyên tố này thường lẫn trong quặng của nhiều kim loại khác, đặc biệt là quặng Zn thường có lẫn các kim loại trên ở dạng hợp chất. Tali cũng thường có trong xỉ của quá trình sản xuất H_2SO_4 Gali còn có trong quặng boxit (khoảng $3 \cdot 10^{-3}$ % gali), trong tro của một số loại than đá.

(3) Trong nước đại dương, thành phần trung bình của các nguyên tố nhóm IIIA như sau (theo A.P. Vinogradov 1967):

Nguyên tố	Hàm lượng		Nguyên tố	Hàm lượng	
	%	mg/l		%	mg/l
B	$4,6 \cdot 10^{-6}$	4,6	Ga	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	ln	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$
			Tl	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$

(4) Hàm lượng của các nguyên tố nhóm IIIA có trong mẫu đá ở Mặt Trăng do các trạm giữa các hành tinh Apollo 11 - 12 và Luna - 6 thu thập được ở ba vùng khác nhau có giá trị như sau:

Nguyên tố	Hàm lượng trung bình (số gam /1g mẫu đá)		
	Apollo - 11	Apollo -12	Luna - 6
B	$0,2 \cdot 10^{-5}$	-	$0,44 \cdot 10^{-5}$
Al	0,056	0,074	-
Ga	$0,45 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,45 \cdot 10^{-5}$
Ln	$3 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$0,17 \cdot 10^{-5}$
Tl	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$

(5) B có năm đồng vị, ^{10}B (18,45% - 18,98%) và ^{11}B (81,02% - 81,55%) đều là đồng vị thiên nhiên, còn ^8B và ^{12}B đều là đồng vị phóng xạ .

- Al có sáu đồng vị từ ^{24}Al đến ^{29}Al , trong đó có đồng vị ^{27}Al là đồng vị thiên nhiên chiếm 100%.

- Ga có 10 đồng vị từ ^{64}Ga đến ^{73}Ga , trong đó có hai đồng vị thiên nhiên là ^{69}Ga (60,2%) và ^{71}Ga (39,8%), còn lại đều là đồng vị phóng xạ , trong đó có ^{67}Ga có chu kỳ bán hủy là 3,25 ngày đêm.

- In có 13 đồng vị từ ^{107}In đến ^{119}In , trong đó có hai đồng vị thiên nhiên là ^{113}In (4,23%) và đồng vị ^{115}In (95,77%).

- Tl có 16 đồng vị từ ^{195}Tl đến ^{210}Tl trong đó có đồng vị ^{203}Tl (29,50 %) và ^{205}Tl (70,50 %) là đồng vị thiên nhiên.

NHÔM VÀ HỢP CHẤT CỦA NHÔM

4.3. Điều chế nhôm

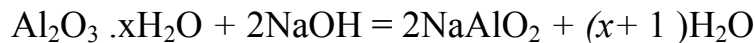
(1) Người ta sản xuất Al bằng phương pháp điện phân Al_2O_3 nóng chảy trong criolit Na_3AlF_6 (hay $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$).

Nguyên liệu dùng để sản xuất nhôm là quặng boxit và criolit còn nhiều tạp chất, mặt khác tinh chế Al khỏi các tạp chất rất khó khăn, vì vậy việc tinh chế nguyên liệu ban đầu lại rất cần thiết.

- Boxit thiên nhiên chứa khoảng 40 - 60% Al_2O_3 Và tạp Chất chủ yếu là SiO_2 , Fe_2O_3 ...

Tùy theo loại quặng mà thành phần tạp chất có thay đổi, chẳng hạn boxit trắng chứa SiO_2 nhưng hầu như không có Fe_2O_3 ; boxit nâu lại có khoảng 27% Fe_2O_3 . Để có Al_2O_3 Có độ tinh khiết cao (không chứa quá 0,2% SiO_2) và 0,04% Fe_2O_3) người ta đã đun nóng bột boxit với dung dịch NaOH 40% ở 150°C dưới

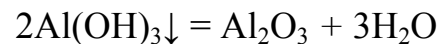
áp suất 5 - 6 atm, boxit tan trong dung dịch kiềm:



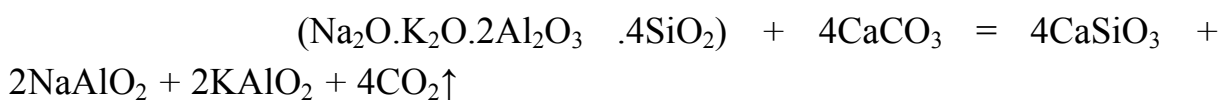
hoặc



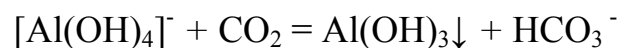
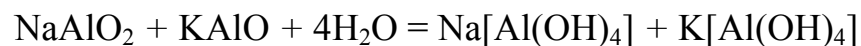
pha loãng dung dịch bằng nước, kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ sẽ tách ra và sau đó nung ở 1200°C trong lò quay sẽ thu được Al_2O_3 tinh khiết:



• Người ta cũng điều chế Al_2O_3 tinh khiết bằng cách chế hóa nefelin hoặc cao lanh, chẳng hạn nung nefelin với đá vôi trong lò quay ở 1200°C :



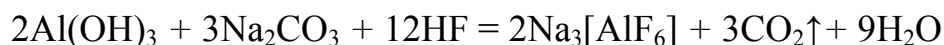
nghiền mịn hỗn hợp rắn thu được, sau đó ngâm vào nước rồi cho khí CO_2 (thu được từ quá trình trên) qua dung dịch aluminat:



Nung kết tủa thu được Al_2O_3 .

Phương pháp trên còn thu được NaHCO_3 , KHCO_3 và CaSiO_3 để sản xuất xi măng.

(2) Vì dự trữ criolit ở trái đất là có hạn nên người ta đã tổng hợp lấy criolit bằng cách hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$ và Na_2CO_3 trong axit flohydric :

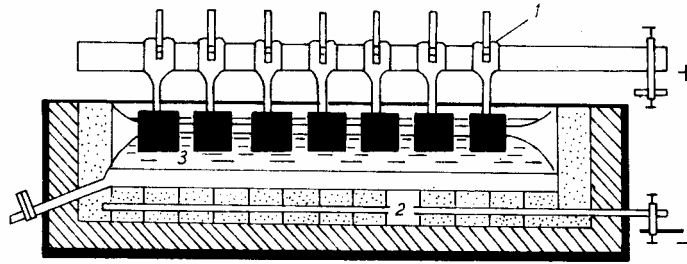


(3) Quá trình điện phân được thực hiện ở 950°C , với điện áp khoảng 5V và cường độ dòng khoảng 100000A. Thiết bị điện phân là một thùng vỏ sắt bên trong lót gạch chịu nóng. Trên lớp này có bọc một lớp than dùng làm cực âm; cực dương là những thỏi than cắm vào thùng điện phân.

Bề mặt chất lỏng trong lò được phủ một lớp rắn chất điện li để cho khối nóng chảy khỏi bị nguội .

• Trong quá trình điện phân có khí O_2 bay ra ở anốt tác dụng với C tạo ra khí CO và CO_2 đồng thời có một ít flo cũng bay lên, tạo ra một ít CF_4 , do vậy dương cực bị ăn mòn dần, nên trong quá trình điện phân phải hạ thấp dần cực dương xuống.

Quá trình điện phân được tiến hành liên tục, sau một thời gian , người ta lại cho thêm



Hình 35. Sơ đồ thiết bị điện phân sản xuất nhôm:
(1) cực dương ; (2) cực âm ; (3) chất điện phân.

Al_2O_3 và một ít criolit một cách tuần hoàn; nhôm tụ lại ở khu vực catốt và được tháo ra ngoài.

Sơ đồ thiết bị điện phân mô tả ở hình 35.

- Nhôm nóng chảy ở 660°C , nhưng Al_2O_3 nóng chảy ở nhiệt độ rất cao (2050°C) nên khi Al_2O_3 tan trong criolit nóng chảy, đã hạ nhiệt xuống khoảng 1000°C . Nhôm thu được có độ tinh khoảng 99,5%. Sau khi tinh chế lại có thể đạt được độ tinh khiết khoảng 99,998%.

- Để sản xuất 1000 kg nhôm cần khoảng 4000 kg boxit($\sim 50\% \text{Al}_2\text{O}_3$) tức vào khoảng 1900 kg Al_2O_3 ; 70 kg criolit; 450 kg graphit làm anốt; và cần một năng lượng khoảng $56 \cdot 10^9 \text{J}$ (hay $15,5 \cdot 10^3 \text{kWh}$)

4.4. Tính chất lý học của nhôm

- Nhôm là kim loại màu trắng bạc, để trong không khí có màu xám do bề mặt phủ một màng oxit mỏng, trong điều kiện thường màng oxit này thường dày khoảng $1 \cdot 10^{-5} \text{mm}$ bảo vệ cho nhôm.

- Bề mặt Al nguyên chất có khả năng phản xạ đến 90% tia sáng đồng đều với các tia có bước sóng khác nhau, nên được dùng làm vật liệu mạ lên kính viễn vọng; nhôm cũng phản xạ tốt các tia nhiệt nên được dùng làm xitec bảo đảm không bị đốt nóng bởi các bức xạ mặt trời.

- Nhôm có độ dẫn nhiệt cao gần gấp ba lần độ dẫn nhiệt của sắt, nên được dùng chế tạo máy trao đổi nhiệt và làm dụng cụ nấu nướng. Nhôm lại có độ dẫn điện cao bằng 0,6 lần độ dẫn điện của Cu, nhưng lại nhẹ gấp ba lần của Cu nên được dùng làm dây dẫn điện thay cho Cu.

- Ở nhiệt độ thường, nhôm tinh khiết khá mềm, dễ dát mỏng và kéo thành sợi. Ở $100 - 150^\circ\text{C}$, nhôm có thể dát thành lá mỏng dày 0,01mm được dùng nhiều làm máy tụ điện và làm giấy gói thực phẩm.

4.5. Tính chất hóa học của nhôm

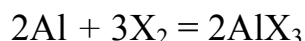
(1) Nhôm là kim loại có hoạt tính hóa học cao nhưng ở điều kiện thường tỏ

ra kém hoạt động vì bề mặt nhôm đã được một màng oxit bền che phủ.

So với Na và Mg cùng chu kỳ, Al có tính khử kém hơn vì thế điện cực dương hơn; nhưng so với B thì Al lại là một kim loại vì Al có bán kính lớn hơn hẳn B.

(2) Là một chất có tính khử mạnh, Al có khả năng phản ứng trực tiếp với phi kim .

• Ở nhiệt độ thường hoặc khi đun nóng, Al phản ứng trực tiếp với các halogen :



trừ AlF_3 là khó tan trong nước (0,56g/100g H_2O ở $25^{\circ}C$), còn lại đều tan và đều bị thủy phân tạo ra môi trường axit. Riêng phản ứng với I_2 cần có nước làm xúc tác.

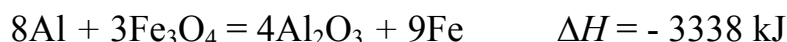
• Nhôm phản ứng mạnh với oxi, ở nhiệt độ thường đã tạo ra lớp mỏng oxit ở bề mặt. Khi đốt nóng bột Al hoặc lá Al mỏng trong không khí, nhôm cháy phát ra ánh sáng chói và một lượng nhiệt khá lớn; nếu đốt bột Al trong luồng khí O_2 có thể tạo ra ngọn lửa trên $3000^{\circ}C$, phản ứng tạo thành oxit Al_2O_3 :



nghĩa là khi đốt 1g bột Al tỏa ra khoảng 31 kJ.

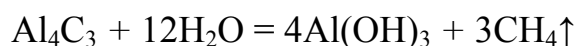
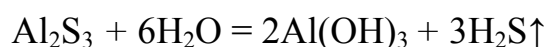
Tuy nhiên, khi đốt dây Al hay lá nhôm dày, nhôm không cháy mà tạo thành túi, bên trong là nhôm chảy lỏng, bên ngoài là oxit.

Do phản ứng kết hợp với oxi tỏa ra nhiều nhiệt và nhiều hơn so với nhiều kim loại khác, nên khi đun nóng bột Al với oxit kim loại nào đó, phản ứng xảy ra rất mãnh liệt và đẩy kim loại tự do ra khỏi oxit, chẳng hạn:



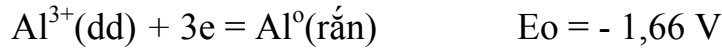
Khi nung *hỗn hợp tecmit* (gồm bột Al + bột Fe_3O_4) nhiệt độ có thể đạt đến $2400^{\circ}C$. Phương pháp trên gọi là *phương pháp nhiệt nhôm*, dùng để điều chế một số kim loại khó nóng chảy như Cr, Mn, Fe, V, Ti ...

• Với nitơ, lưu huỳnh, photpho, cacbon, Al cũng hóa hợp trực tiếp ở các điều kiện khác nhau tạo ra AlN , Al_2S_3 , AlP , Al_4C_3 , những hợp chất này đều bị H_2O thủy phân tạo ra $Al(OH)_3$ và hiđrua của phi kim tương ứng:

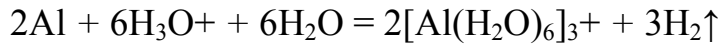


• Nhôm không phản ứng trực tiếp với hiđrô.

(3) Mặc dù thế điện cực của Al trong môi trường axit là khá thấp:



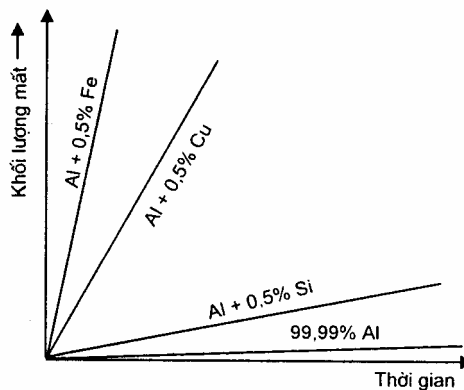
nhưng do có màng oxit bảo vệ bề mặt, nên nhôm khá bền với H₂O và một số axit kể cả khi đun nóng, chẳng hạn nhôm không phản ứng với H₂O, không tác dụng với dung dịch loãng của CH₃COOH, H₃PO₄. Nhôm chỉ dễ tan trong HCl và H₂SO₄ nhất là khi đun nóng. Phản ứng chung xảy ra theo phương trình :



Với một số axit khác phản ứng cũng xảy ra tương tự .

- Mặc dù vậy, nhôm nguyên chất khá bền trong HCl, còn nhôm kỹ thuật lại dễ bị HCl ăn mòn. Hình 36 cho thấy ảnh hưởng của các tạp chất đến tốc độ hòa tan nhôm trong axit HCl.

- Nhôm hầu như không tác dụng với HNO₃ rất loãng, nhưng với nồng độ trung bình dễ hòa tan nhôm hơn. Trong dung dịch đặc nguội, nhôm không những không tan, mà còn bị thụ động hóa, nghĩa là sau khi ngâm trong HNO₃ đậm đặc, nhôm lại không phản ứng với HCl hoặc H₂SO₄ loãng nữa.



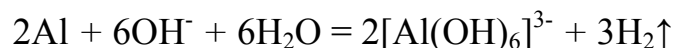
Hình 36. Ảnh hưởng của tạp chất đến tốc độ tan của Al trong HCl.

Quá trình ngâm trong các dung dịch như vậy (hoặc một số dung dịch chất oxi hóa khác như K₂Cr₂O₇...) đã tạo ra trên bề mặt của nhôm một màng bảo vệ có chiều dày khoảng 20 - 30.... (micromet)

- Trong môi trường kiềm, thế điện cực của nhôm khá thấp:



vì vậy nhôm dễ tan trong dung dịch kiềm mạnh như NaOH, KOH:



dung dịch amoniac cũng ăn mòn nhôm khá mạnh.

4.6. Hợp kim của nhôm

- Nhôm có khả năng tạo nên hợp kim với nhiều nguyên tố khác, trong đó quan trọng nhất là hợp kim đuyara và silumin. Phần lớn lượng Al khai thác được đều dùng để điều chế hợp kim.

- *Đuyara (hay đuralumin)* có thành phần gồm 94% Al, 4% Cu, 0,5% Mg, 0,5% Mn, 0,5% Fe, 0,5% Si; là loại hợp kim cứng và bền được dùng trong công nghiệp máy bay, ô tô.

- *Silumin* có thành phần 85 - 90% Al, 10 - 14% Si, 0,1% Na; là hợp kim rất bền và rất dễ đúc, dùng để sản xuất động cơ máy bay, tàu thủy.

- *Manhali* là hợp kim có thành phần 90 - 98% Al và 10 - 2% Mg; có độ bền cao và nhẹ.

- Những hợp chất của Al với các nguyên tố họ *d* - các aluminid - đều có khả năng chịu nóng đến 1200°C như Ni₃Al, NiAl, CoAl, Ti₃Al, TiAl..v.v..

4.7. Nhôm oxit Al₂O₃

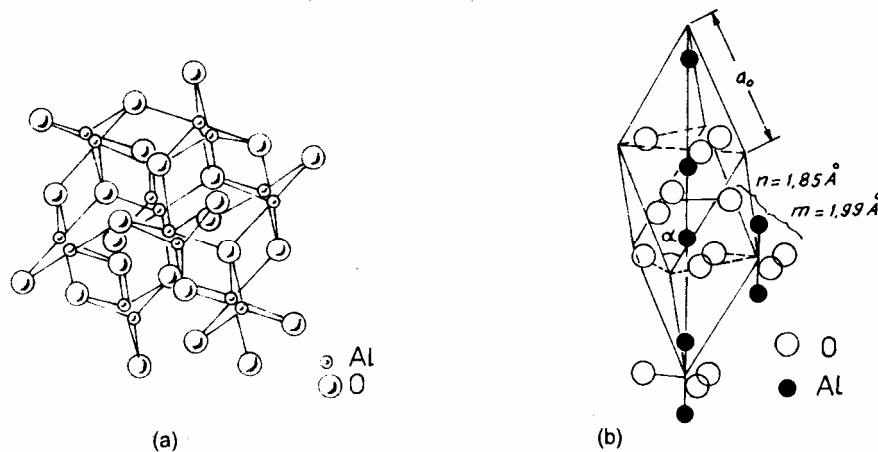
(1) Nhôm oxit tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau, có cấu trúc tinh thể khác nhau và phụ thuộc vào điều kiện điều chế như các dạng α -, β -, δ -, γ - ... trong đó dạng α - Al₂O₃ là bền hơn cả.

- Khi nung Al(OH)₃ hoặc muối nhôm của axit dễ bay hơi tạo ra chất bột màu trắng vô định hình không tan trong nước; nhưng nếu nung mạnh đến 1000°C tạo thành dạng α - Al₂O₃ không những không tan trong nước mà còn không tan trong axit.

(2) α - Al₂O₃ là chất rắn tinh thể hình mặt thoi (tức hình romboet thuộc hệ lục phương). Có thể xem mạng tinh thể α - Al₂O₃ là mạng phân tử, tại mắt mạng lưới là những phân tử Al₂O₃. Trong mạng tinh thể mỗi nguyên tử Al được bao quanh bởi 6 nguyên tử oxi và mỗi nguyên tử oxi được bao quanh bởi 4 nguyên tử Al. Trong mỗi tế bào nguyên tố được phân bố bởi một phân tử Al₂O₃. Khoảng cách giữa hai nguyên tử Al là 1,36 Å, còn khoảng cách giữa nguyên tử Al và O là 1,99 Å (hình 37 a , b).

- α - Al₂O₃ có khối lượng riêng $D = 3,99 \text{ g/cm}^3$. Trong thiên nhiên thường gặp ở dạng khoáng vật có tên là corundum chứa 90% oxit, thường chứa tạp chất nên đều có màu. Đá xaphia là corundum tinh khiết chứa Fe²⁺, V⁴⁺; đá rutin (hồng ngọc) màu đỏ là corundum chứa vết Cr³⁺ (đá đỏ Quỳ Hợp, Yên Bái).

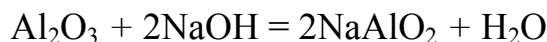
- Hiện nay các loại hồng ngọc đỏ đã được điều chế nhân tạo bằng cách nấu chảy Al₂O₃ rồi cho thêm tạp chất thích ứng, sau đó cho kết tinh thành đơn tinh thể. Loại ngọc được điều chế bằng cách nhân tạo này có chất lượng tốt hơn ngọc thiên nhiên.



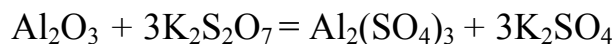
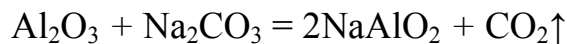
Hình 37 . Cấu trúc tinh thể của corindon ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$).

(3) Loại corundum thiên nhiên có nhiệt độ nóng chảy cao (2050°C) và rất cứng, nên được dùng làm đá mài. Ở dạng bột tán nhỏ gọi là *bột nhám* dùng đánh sạch bề mặt kim loại; làm chân kính đồng hồ, làm trục quay trong một số máy chính xác.

• Corundum rất trơ về mặt hóa học, không tan trong nước, trong axit, trong kiềm. Khi nung đến 1000°C , $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ phản ứng mạnh với hidroxit, cacbonat, hidrosunfat, pirosunfat... của các kim loại kiềm nóng chảy:



các nguyên tố nhóm IIIA



(4) Một dạng thù hình khác của nhôm oxit có dạng tinh thể lập phương là $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Dạng này không tồn tại trong thiên nhiên và tạo nên khi nung tinh thể hidraglit $\text{Al}(\text{OH})_3$ hoặc nung bemit, hoặc nung $\text{Al}(\text{OH})_3$ vô định hình ở khoảng 500°C . Khi nung đến 1000°C chuyển thành dạng $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

• $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ là những vi tinh thể không màu, có khối lượng riêng là $3,4 \text{ g/cm}^3$, có khả năng hút ẩm mạnh, không khí ẩm qua ống đựng $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ở 20°C chỉ còn lại $0,003 \text{ mgH}_2\text{O}/11$ không khí.

• Trong công nghiệp Al_2O_3 được điều chế bằng cách nung $\text{Al}(\text{OH})_3$ ở $1200 - 1400^\circ\text{C}$:



4.8. Nhôm hidroxit

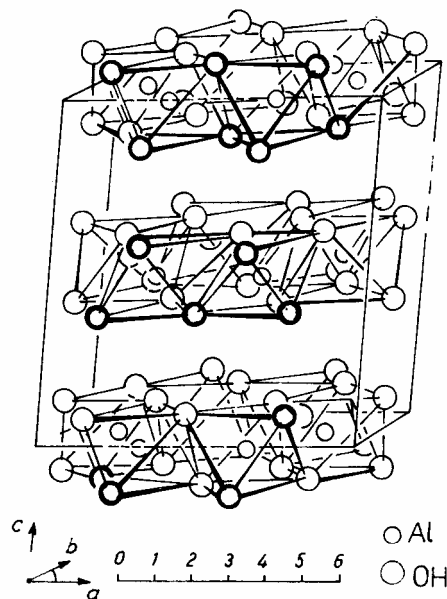
(1) Khi cho dung dịch amoniac tác dụng với dung dịch muối nhôm sẽ tạo ra kết tủa dạng keo vô định hình màu trắng của nhôm hidroxit, kết tủa này chứa nhiều nước ứng với thành phần $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kết tủa đó cũng được biểu diễn

ở dạng hydrat oxit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Thành phần và cấu trúc của kết tủa phụ thuộc vào điều kiện điều chế và phương pháp duy trì kết tủa, chẳng hạn:

- Khi cho dung dịch amoniac tác dụng với muối nhôm khi lạnh sẽ tạo ra kết tủa vô định hình; nhưng khi đun nóng đến khoảng 200°C tạo ra hỗn hợp gồm những tinh thể $\text{AlO}(\text{OH})$ tức $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thường gọi là bemit với dạng vô định hình.

- Khi cho khí CO_2 qua dung dịch kiềm aluminat nếu cho kết tủa chậm tạo thành tinh thể hidragilit $\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$; nhưng nếu cho kết tủa nhanh tạo thành tinh thể baeri $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$

(2) Trong thiên nhiên, tinh thể khoáng vật hidragilit có cấu trúc lớp khá phức tạp, các lớp xếp song song nhau. Mỗi lớp được xem là tạo ra từ ba mặt phẳng, các nhóm OH nằm trong hai mặt phẳng hai bên, còn nguyên tử Al nằm trong mặt phẳng giữa. Mỗi nguyên tử Al được bao quanh bởi 6 nhóm OH tạo ra hình 8 mặt (hình 38)



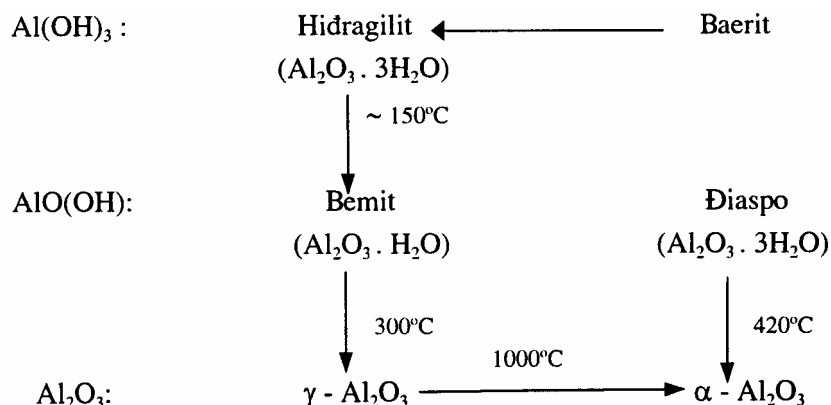
Hình 38 . Cấu trúc tinh thể hidragilit $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Dạng hidragilit có khối lượng riêng là $2,42 \text{ g/cm}^3$ khác với dạng vô định hình là rất khó tan trong axit.

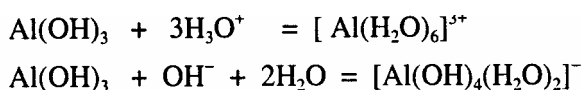
(3) Một dạng thù hình của $\text{Al}(\text{OH})_3$ có trong thiên nhiên là dạng tinh thể diaspo0, khoáng vật này cũng có thành phần như bemit. Các khoáng vật nêu trên đều có thành phần của các loại boxit.

Khi đun nóng hidragilit ở $\sim 150^\circ\text{C}$ sẽ tách một phần nước tạo ra bemit; sau đó đun tiếp đến 300°C , bemit chuyển thành $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, vậy bemit tồn tại trong

khoảng nhiệt độ từ 160 – 280⁰C. Mặt khác, khi đun nóng diaspo ở khoảng 420⁰C tạo thành corindon α - Al₂O₃ ; γ - Al₂O₃ Chuyển thành α - Al₂O₃ khi nung ở 1000⁰C.

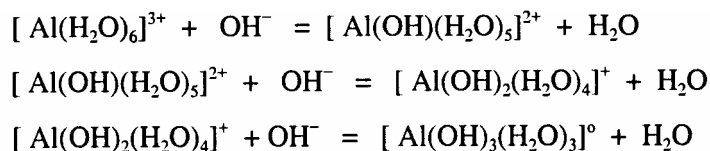


(4) Nhôm hiđroxit là chất lưỡng tính tan trong axit và trong kiềm mạnh theo phương trình:

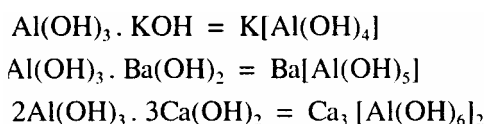


- Với axit, Al(OH)₃ dễ tạo ra các dung dịch có chứa ion hiđrat hóa [Al(H₂O)₆]³⁺ không màu, hình thành các muối nhôm. Muối của đa số axit mạnh đều dễ tan trong nước, nhưng bị thủy phân mạnh nên dung dịch có môi trường axit ; còn muối của axit yếu như Al₂S₃ thực tế bị nước phân hủy hoàn toàn.

- Khi cho dung dịch muối nhôm tác dụng với dung dịch kiềm được xem là quá trình thay thế các phân tử H₂O trong ion [Al(H₂O)₆]³⁺ bằng các nhóm OH⁻ :



nếu lượng kiềm dư sẽ tạo nên các ion [Al(OH)₄(H₂O)₂]⁻, [Al(OH)₅(H₂O)]²⁻, [Al(OH)₆]³⁻. Các ion đó đều được gọi chung là ion hiđroxialuminat. Khi làm bay hơi dung dịch natri hiđroxialuminat thu được muối, thường biểu diễn ở dạng đơn giản là NaAlO₂ và coi như là muối của axit mềm - aluminic (có hằng số axit là 4.10-13) HAlO₂ hay AlO(OH) . Người ta cũng biểu diễn những hợp chất đó ở dạng phức chất , chẳng hạn như :



Những muối như Ca₃ [Al(OH)₆]₂ ; Sr₃ [Al(OH)₆]⁻ cấu trúc tinh thể đã được xác lập bằng quang phổ Ronghen.

(5) Các aluminat của các kim loại hóa trị I đều dễ tan trong nước và đều bị thủy phân mạnh nên chỉ tồn tại khi khá dư kiềm; còn các aluminat từ các bazơ

yếu bị thủy phân thực tế là hoàn toàn, vì vậy những loại hợp chất này đều được điều chế bằng phương pháp khô khi nấu chảy Al_2O_3 . Với Oxit kim loại tương ứng. Những "aluminat khan" này đều được biểu diễn ở dạng tổng quát $MII(AlO_2)_2$; các hợp chất điển hình thuộc loại này gặp ở trạng thái tinh thể trong thiên nhiên là các spinen như $Zn(AlO_2)_2$, $Mg(AlO_2)_2$, $Fe(AlO_2)_2$... Đa số các aluminat này đều không tan trong nước.

- Vì $Al(OH)_3$ có hằng số phân ly axit rất bé nên khi pha loãng dung dịch aluminat hoặc thổi khí CO_2 vào dung dịch đó, sẽ tạo ra kết tủa $Al(OH)_3$. Người ta cũng điều chế $Al(OH)_3$ bằng cách cho muối nhôm tác dụng với các chất như $NaOH$, KOH , NH_3 , Na_2CO_3 , $NaCH_3COO$... với phản ứng tóm tắt là :



4.9. Nhôm halogenua

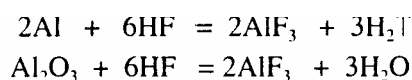
(1) Trong các halogenua của nhôm thì nhôm florua có cấu tạo và tính chất khác nhiều so với các hợp chất nhôm halogenua còn lại. Nhôm florua có kiến trúc ion, nóng chảy ở nhiệt độ cao, không tan trong nước và ít có khả năng phản ứng; các nhôm halogenua còn lại đều có nhiệt độ nóng chảy thấp, đều dễ tan trong nước và đều có khả năng phản ứng cao; dễ hình thành hợp chất được Al_2X_6 .

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi như sau (bảng 24).

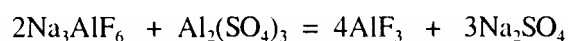
Bảng 24. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của nhôm halogenua

AlX_3	Nhiệt độ nóng chảy T_{nc} ($^{\circ}C$)	Nhiệt độ sôi T_s ($^{\circ}C$)
AlF_3	1290	Thăng hoa trên T_{nc}
$AlCl_3$	192,6 (ở 1700 mmHg)	180 (thăng hoa)
$AlBr_3$	97,5	255
AlI_3	179,5	381

(2) Nhôm florua được điều chế bằng cách cho hidro florua tác dụng với Al hoặc Al_2O_3 ở nhiệt độ cao :



- Cũng được điều chế bằng cách nung nóng criolit với nhôm sunfat, sau đó hòa tan trong nước để tách natri sunfat.

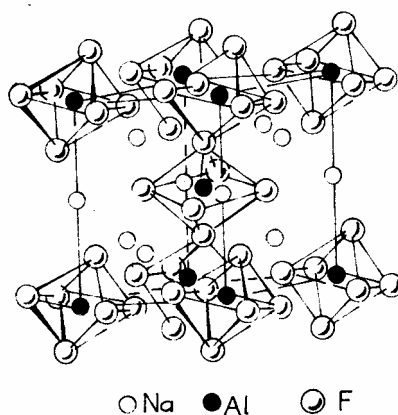


- Nhôm florua ngậm nước được điều chế bằng cách cho $Al(OH)_3$ tác dụng

HF, khi chung dung dịch, chất rắn thoát ra ở dạng hidrat tinh thể $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

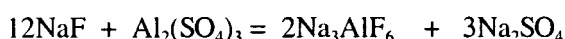
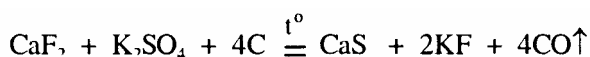
• AlF_3 khan là chất rắn màu trắng, không tan trong nước, trong axit và kiềm, khá trơ về mặt hóa học. Tuy nhiên lại có khả năng kết hợp với các florua kim loại kiềm tạo ra các hợp chất floaluminat ứng với các công thức $\text{M}_3^1 \text{AlF}_6$, $\text{M}_2^1 \text{AlF}_5$, $\text{M}^1 \text{AlF}_4$; trong số đó quan trọng nhất là natri floaluminat (Na_3AlF_6) được dùng trong công nghiệp sản xuất nhôm.

(3) Criolit (Na_3AlF_6) còn gọi là băng thạch là một khoáng chất thiên nhiên, ngoài phương pháp điều chế đã nêu trên, người ta còn điều chế bằng cách nung hỗn hợp gồm canxi florua, kali



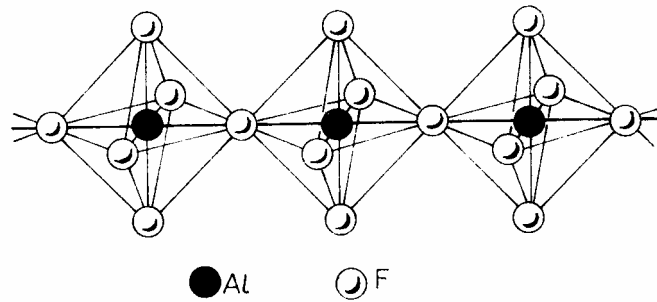
Hình 39. Cấu trúc lập phương của criolit Na_3AlF_6

sunfat với than tạo ra kali florua. Cho kali florua tác dụng với natri sunfat tạo ra natri florua và hoàn nguyên lại kali sunfat; sau đó nung natri florua với nhôm sunfat thu được criolit :



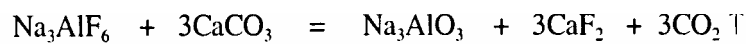
Trong tinh thể criolit, nhôm có số phối trí 6, tinh thể tạo ra bởi ion Na^+ và ion AlF_6^{3-} , ion đó có dạng hình tám mặt, mỗi nguyên tử F chung cho cả hai hình tám mặt bên cạnh nhau (hình 39).

các hợp chất $\text{M}_2^1 \text{AlF}_5$ và $\text{M}^1 \text{AlF}_4$ ở dạng polime ứng với thành phần $(\text{AlF}_5)_n^{2n-}$ và $(\text{AlF}_4)_n^{n-}$ (hình 40).

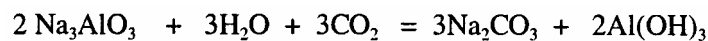


Hình 40. Cấu trúc phức polime AlF_6^{2-}

• Na_3AlF_6 tinh khiết là những tinh thể màu trắng dạng lập phương, có khối lượng riêng là $2,95g/cm^3$, nóng chảy ở $1000^{\circ}C$. Rất khó tác dụng với axit nhưng lại dễ bị phân hủy khi đun nóng với kiềm hoặc sữa vôi. Một lượng lớn xoda và Al_2O_3 được sản xuất bằng cách nung criolit với $CaCO_3$:



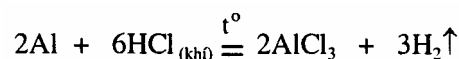
sau đó phân hủy Na_3AlO_3 bằng H_2O và CO_2 :



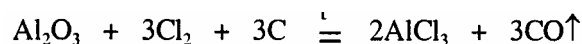
xoda và Al_2O_3 (từ nhôm hidroxit) được điều chế bằng phương pháp này khá tinh khiết.

• Người ta cũng đã tách được axit hexafloro aluminic tự do ứng với Na_3AlF_6 ở trạng hydrat tinh thể $H_3AlF_6 \cdot 3H_2O$ và $H_3AlF_6 \cdot 6H_2O$.

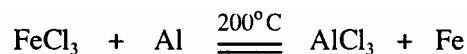
(4) Nhôm clorua khan được điều chế bằng cách nung bột nhôm trong luồng khí chỉ ở $500^{\circ}C$, hoặc nung bột nhôm với khí HCl cho $AlCl_3$ với chất lượng cao:



Người ta cũng điều chế bằng cách cho khí clo qua hỗn hợp gồm Al_2O_3 và than nung nóng đỏ:

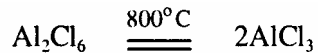


• Sản phẩm kỹ thuật thường có màu vàng là do có lẫn $FeCl_3$. Để tinh chế loại $AlCl_3$ kỹ thuật này người ta đã nung nóng sản phẩm với nhôm kim loại trong ống hàn kín ở $200^{\circ}C$, sau đó cho thăng hoa sản phẩm, khi đó $FeCl_3$ bị khử thành kim loại:



• Ở trạng thái rắn, $AlCl_3$ có cấu trúc ion, đến gần nhiệt độ thăng hoa ($180^{\circ}C$), nhôm clorua dime hóa thành dạng Al_2Cl_6 lúc đó số phối trí của nhôm

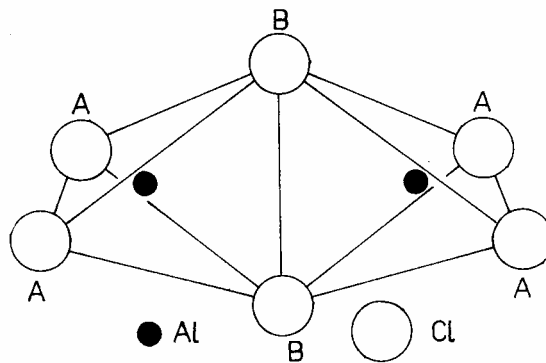
đã thay đổi từ 6 đến 4. Như vậy, cấu trúc đime chiếm ưu thế trong pha hơi ở gần nhiệt độ sôi, khi đun nóng đến 800°C xảy ra sự phân ly thành monome :



- Trong phân tử đime, mỗi nguyên tử Al đã liên kết với bốn nguyên tử clo; và mỗi nguyên tử clo trung tâm (B) lại liên kết với hai nguyên tử Al, tạo ra hai hình tứ diện có cạnh chung. Cấu trúc không gian đó nêu trong hình 41 .

- Hai liên kết tạo ra giữa nguyên tử clo trung tâm với 2 nguyên tử Al, thì có một liên kết cộng hóa trị bình thường do sự ghép đôi cặp electron giữa một nguyên tử Al và nguyên tử clo; liên kết còn lại là liên kết cộng hóa trị- kiểu cho - nhận, trong đó Al là "chất nhận".

Ở trạng thái hơi và trạng thái hòa tan trong dung môi hữu cơ, không những chỉ nhôm clorua mà cả nhôm bromua và iotua cũng ở trạng thái đime Al_2Br_6 Và Al_2I_6 . Cấu trúc không gian của các phân tử đime đó cũng có dạng như hình 41, nhưng khác nhau về độ dài liên kết và góc hóa trị (bảng 25).



Hình 41. Cấu trúc phân tử Al_2Cl_6 .

Quá trình tạo thành đime theo sơ đồ $2\text{AlX}_3 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{X}_6$ là một quá trình phát nhiệt với Al_2Cl_6 là 121,3 kJ; Với Al_2Br_6 là 110,8 kJ; với Al_2I_6 là 94,1 kJ; như vậy nhôm clorua dễ trùng hợp hơn so với nhôm iotua..

Bảng 25 . Độ dài liên kết và góc hóa trị của phân tử Al_2X_6 (So Với hình 41)

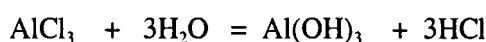
	Khoảng cách giữa các nguyên tử				Góc hoá trị	
	$d_{\text{Al} - \text{A}}$	$d_{\text{Al} - \text{B}}$	$d_{\text{A} - \text{B}}$	$d_{\text{Al} - \text{Al}}$	BAIB	AAIA
Al_2Cl_6	2,06	2,21	3,56	3,41	80	118
Al_2Br_6	2,21	2,33	3,78	3,39	87	115
Al_2I_6	2,53	2,58	4,24	3,24	-	-

Sở dĩ có sự tạo thành đime như vậy là do nguyên tử kim loại có khuynh

hướng hỗ sung lớp vỏ electron bên ngoài của mình thành octet.

- AlCl_3 khan là những tinh thể dạng lục phương màu trắng, khối lượng riêng $2,44\text{g/cm}^3$. Ở trạng thái rắn dẫn điện tốt hơn so với trạng thái nóng chảy do chuyển từ kiến trúc ion sang kiến trúc phân tử đime; khi nhôm clorua lỏng kết tinh thì thể tích giảm đáng kể do nhôm clorua đã chuyển từ kiến trúc phân tử Al_2Cl_6 sang kiến trúc ion.

- AlCl_3 khan hút ẩm rất mạnh, nên bốc khói trong không khí ẩm do hiện tượng thủy phân giải phóng hiđrô clorua:



do đó dù điều chế bằng bất kỳ cách nào, AlCl_3 khan đều phải được bảo quản trong các lọ kín và khô.

- AlCl_3 khan còn có khả năng kết hợp với NH_3 tạo ra chất bột màu trắng $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ hợp chất này chỉ tách một phần amoniac ở 180°C ; còn hợp chất $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ thăng hoa ở 400°C . Ngoài ra, còn có khả năng kết hợp với nhiều chất khác như H_2O , H_2S , SO_2 , PCl_3 , POCl_3 và nhiều hợp chất hữu cơ, vì vậy AlCl_3 khan được sử dụng nhiều trong tổng hợp hữu cơ.

- AlCl_3 khan cũng có khả năng kết hợp với muối clorua của kim loại kiềm tạo ra clo- aluminat dạng M^1AlCl_4 , $\text{M}_3^1\text{AlCl}_6$ tương tự AlF_3 . Người ta đã giải thích khuynh hướng mạnh tạo ra các hợp chất kép như trên là do tính phân cực mạnh của phân tử AlCl_3 .

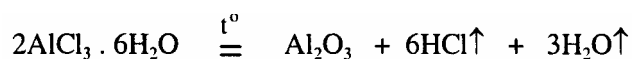
- AlCl_3 dễ tan trong nước và trong nhiều dung môi hữu cơ; khi tan trong nước lại phát nhiệt mạnh. Độ hòa tan ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$) tăng chậm khi tăng nhiệt độ như đã nêu ở bảng dưới đây:

$t^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	60	80	100
Độ tan, S	43,8	44,9	45,9	46,6	47,3	48,1	48,6	49,0

Dung dịch AlCl_3 có phản ứng axit mạnh do bị thủy phân, vì vậy muốn kết tinh dạng hiđrat $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cần phải cho bão hòa khí HCl dung dịch nhôm trong HCl.

- $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ là chất rắn tinh thể trắng, rất háo nước, nên chảy rữa trong không khí ẩm.

Khi đun nóng, không mất nước kết tinh mà bị phân hủy tạo ra Al_2O_3 đồng thời mất H_2O và hạ:



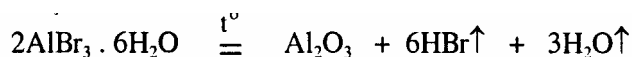
(5) Nhôm bromua (AlBr_3) khan là những tinh thể óng ánh không màu. Khi nóng chảy thành chất lỏng linh động trong suốt. Bốc khói mạnh trong không khí ẩm, phản ứng mãnh liệt với H_2O đồng thời giải phóng một lượng nhiệt khá lớn làm tung tóe khối phản ứng. Tan trong CS_2 và axeton.

- AlBr_3 khan được điều chế bằng cách cho Al vỏ bào hay Al hạt (dư) tác dụng với Br_2 lỏng:



Chung cất AlBr_3 lỏng ở khoảng 260°C , sau đó làm nguội được tinh thể khan.

- $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ là những tinh thể không màu, dễ tan trong nước. Khi đun nóng bị phân hủy :

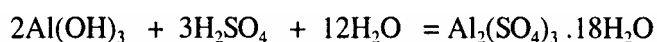


(6) AlI_3 cũng có những tính chất tương tự AlBr_3 . Cả hai đều có khả năng tạo ra hợp chất kép với muối kim loại kiềm dạng M^1AlBr_4 và M^1AlI_4 . Cả hai đều là hợp chất cộng hóa trị nên dễ tan trong dung môi không cực như benzen, trong dung dịch chúng đều ở dạng được Al_2Br_6 và Al_2I_6 . Khác với AlCl_3 , ở trạng thái rắn AlBr_3 và AlI_3 không dẫn điện.

4.10. Nhôm sunfat và phèn nhôm

(1) Nhôm sunfat khan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ là chất bột kết tinh màu trắng. Từ dung dịch nước kết tinh ở dạng hydrat hóa màu trắng $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

- Được điều chế bằng cách hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong H_2SO_4 98% :

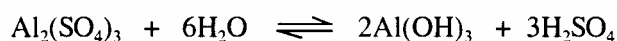


cũng được điều chế từ boxit hoặc đất sét.

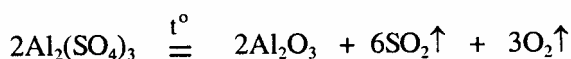
(2) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ là những tinh thể hình kim, màu trắng, dễ tan trong nước, độ hòa tan tăng khi tăng nhiệt độ; dưới đây là độ tan (g/100 g H_2O) Của $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ khan :

$t^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	60	80	100
Độ tan	31,2	33,5	3,4	4,4	45,7	59,2	73,1	89,0

dung dịch $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Có phản ứng axit mạnh do bị thủy phân một phần:



• Khi nung nóng tinh thể, muối phèn to biến thành khối xốp do mất dần nước kết tinh. Đun nóng đến 340°C biến thành muối khan. Bắt đầu phân hủy ở 590°C , phân hủy mạnh ở 640°C và đến 780°C thì phân hủy hoàn toàn biến thành Al_2O_3 :



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ có khả năng kết hợp với muối sunfat kiềm để tạo ra muối kép gọi là *phèn nhôm*.

(3) Phèn là loại muối kép có công thức chung là $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ trong đó: M^{I} là các kim loại Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4^+ .

M^{II} là các kim loại Ti, V; Cr, Mn, Fe, Co; Al, Ga, In; Ra, Ir.

Trừ liti không có khả năng tạo phèn vì ion Li^+ có thể tích quá bé nên không bảo đảm tính bền của mạng tinh thể.

• Tinh thể các loại phèn như trên có dạng hình tám mặt, không màu hoặc có màu, cấu tạo từ các ion $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3^+$ và hai ion SO_4^{2-} . Tinh thể các loại phèn khác nhau đều đồng hình với nhau.

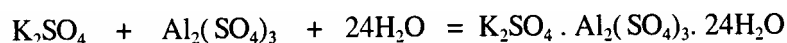
• Phèn ít tan hơn so với mỗi sunfat riêng, nhưng khi tăng nhiệt độ, đa số trường hợp có độ hòa tan tăng.

(4) Phèn nhôm - kali $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ là một loại phèn quan trọng có nhiều ứng dụng trong thực tế.

Phèn nhôm - kali là những tinh thể hình tám mặt, trong suốt không màu có vị chát. Nóng chảy ở 92°C trong nước kết tinh.

• Cũng như các loại phèn khác, độ hòa tan của phèn nhôm - kali thấp hơn so với độ tan của sunfat thành phần, nhưng lại tan nhanh khi nhiệt độ tăng; dưới đây là độ tan của phèn nhôm - kali (g/100 H_2O) phụ thuộc nhiệt độ:

• Phèn nhôm - kali không lên hoa ngoài không khí, nhưng nung đến 120°C , phèn mất nước kết tinh, biến thành khối xốp màu trắng gọi là "phèn phi" dễ hút ẩm và chảy nước. Phèn nhôm - kali được điều chế bằng phương pháp kết tinh từ dung dịch đồng phân tử K_2SO_4 và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



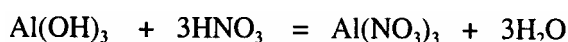
Cũng như $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, phèn nhôm - kali được dùng rộng rãi trong công nghiệp nhuộm vải, dùng làm chất cắn màu; trong công nghệ thuộc trắng

da; trong công nghệ hồ giấy; làm trong nước. Trong y khoa, dùng làm chất sát trùng, nhỏ mắt, bó họng, cầm máu chân răng.

4.11. Các hợp chất khác của nhôm

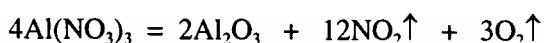
(1) Nhôm nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ là chất rắn ở dạng tinh thể, dễ tan trong nước và trong rượu. Độ tan ở 200°C là 75,4 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ trong 100 g H_2O . Hút ẩm, nên chảy rữa trong không khí. Dung dịch nước có phản ứng axit do bị thủy phân.

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ được điều chế bằng cách hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong axit HNO_3 :



hoặc bằng phản ứng trao đổi khi cho $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hoặc phen nhôm - kali tác dụng với $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hoặc $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

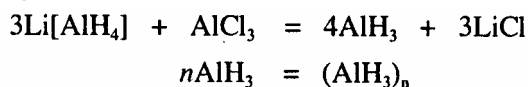
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ nóng chảy ở 70°C , chuyển thành dạng $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; đến 140°C tạo thành muối bazơ và đến 200°C bị phân hủy tạo thành Al_2O_3 .



(2) Nhôm axetat $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ thu được trong dung dịch nước khi cho nhôm sunfat tác dụng với chì axetat hoặc bari axetat hoặc khi hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong axit axetic .

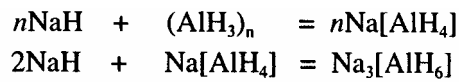
- $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ bị thủy phân mạnh hơn nhiều so với các muối khác của nhôm nên chỉ tồn tại trong dung dịch nước, mà không tách được ở trạng thái rắn. Khi đun dung dịch cho nước bay hơi, tạo ra kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ hoặc muối axetat bazơ, lúc đó một phần axit axetic cũng bay hơi. Nhôm axetat cũng được dùng làm chất cắn màu trong công nghệ nhuộm vải...

(3) Nhôm hiđrua $(\text{AlH}_3)_n$ là một polime được điều chế bằng cách cho AlCl_3 tác dụng với dung dịch hiđro aluminat $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ trong đete

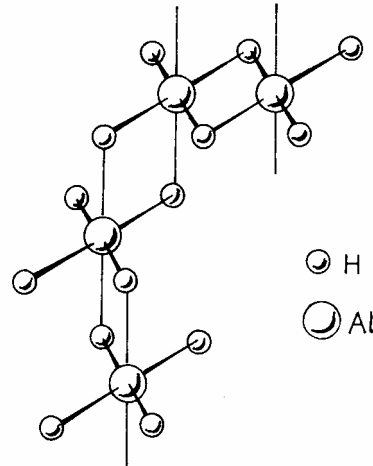


- $(\text{AlH}_3)_n$ là chất rắn vô định hình màu trắng, bị phân hủy ở nhiệt độ cao hơn 105°C tách ra hiđro; là hợp chất thiếu electron. Mỗi nguyên tử Al được bao quanh bởi 6 nguyên tử Al ở dạng hình tám mặt, hai nguyên tử Al bên cạnh nhau liên kết với nhau qua nguyên tử hiđro Al - H - Al bằng liên kết ba tâm.

- $(\text{AlH}_3)_n$ dễ dàng tạo ra sản phẩm kết hợp chẳng hạn với NaH trong dung dịch ete tạo ra hiđro aluminat:



Các sản phẩm đó đều là chất rắn màu trắng, dễ dàng bị H_2O phân hủy, đều có tính khử mạnh, được dùng nhiều trong quá trình tổng hợp hữu cơ và vô cơ.



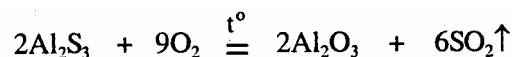
Hình 42. Cấu trúc của $(\text{AlH}_3)_n$

(4) Nhôm sunfua Al_2S_3 có thể được điều chế bằng cách cho phản ứng trực tiếp giữa Al và lưu huỳnh :

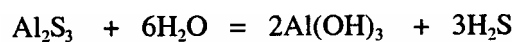


Phản ứng xảy ra khi nung nóng hỗn hợp, đồng thời lại tỏa ra nhiệt lượng khá lớn 589,7 kJ/ mol.

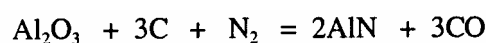
• Al_2S_3 là chất rắn tinh thể màu trắng, nóng chảy ở 1100°C . Khi đốt trong không khí tạo ra Al_2O_3 và SO_2 :



Bị H_2O phân hủy hoàn toàn thành $\text{Al}(\text{OH})_3$ và H_2S :

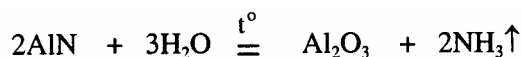


(5) Nhôm nitrua AlN có thể điều chế trực tiếp từ nhôm và nitơ ở 8000°C , đồng thời phát ra nhiệt lượng khá lớn (267,7kJ/mol) . Trong công nghiệp điều chế bằng cách nung hỗn hợp gồm Al_2O_3 và than trong khí quyển N_2 ở 17000°C :



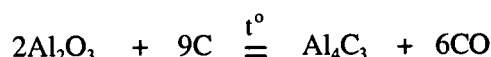
• Nhôm nitrua tinh khiết là chất bột màu trắng, nóng chảy ở 2200°C dưới áp suất 4atm của nitơ. Khi đun nóng dưới áp suất thường bị phân hủy thành nguyên tố ở gần 2000°C . Bị nước phân hủy chậm nhưng với dung dịch kiềm bị

phân hủy nhanh hơn thành NH_3 ; khi cho hơi H_2O nấu quá, Al_2O_3 lại được tái sinh :



AlN được dùng để điều chế NH_3 .

(6). Nhôm cacbua Al_4C_3 tạo ra từ các nguyên tố ở nhiệt cao trong khí quyển hydro, phát ra nhiệt lượng 167,4 kJ/mol. Người ta cũng điều chế bằng cách nung nóng hỗn hợp gồm Al_2O_3 với than ở 20000C :



• Al_4C_3 tinh khiết là chất bột màu vàng chói, trong chân không thăng hoa ở 2200⁰C mà không nóng chảy. Bị nước phân huỷ tạo thành CH_4 .

CÁC KIM LOẠI GALI - INĐI - TALI

4.12. Điều chế Ga, In, Tl

Nguyên liệu chính để điều chế gali là quặng boxit hoặc chất bã của quá trình chế hóa quặng kẽm; còn nguyên liệu chính để điều chế In và Tl là bụi thu được khi đốt quặng Sunfua có một số kim loại như kẽm, chì, đồng , sắt.

Từ các nguyên liệu đó được chuyển thành dạng muối hoặc dạng oxit rồi sau đó điện phân dung dịch muối của chúng, hoặc dùng hydro để khử oxit các kim loại trên.

4.13. Tính chất của Ga, In, Tl

(1) Đều là những kim loại có màu trắng bạc, mềm; thỏi inđi khi vạch lên tờ giấy để lại nét đen. Cả ba kim loại đều có nhiệt độ nóng chảy thấp, nhất là gali, nhưng lại có nhiệt độ sôi cao (bảng 23); gali lỏng lại rất dễ chậm đông, nghĩa là ở dưới nhiệt độ nóng chảy (~ 30⁰C) vẫn không hóa rắn; do nhiệt độ nóng chảy thấp, nhiệt độ sôi cao và dẫn nở khá đều, nên gali được dùng để nạp vào các nhiệt kế dùng ở nhiệt độ cao, có thể đo được đến 1200⁰C.

Gali lỏng bề ngoài giống thủy ngân , nhưng lại dễ thấm ướt bề mặt của rất nhiều nguyên tố phi kim loại, nên được dùng để tráng lên bề mặt của thủy tinh được gương phản chiếu rất tốt đồng đều các tia sáng và chịu được nhiệt độ rất cao.

Inđi cũng có khả năng phản xạ các tia sáng như vậy nên cũng dùng để tráng gương, đặc biệt gương trong kính thiên văn.

(2) Cũng như nhôm, gali, inđi và tali đều dễ tạo ra các hợp kim với nhiều kim loại, nhất là những hợp kim dễ nóng chảy, chẳng hạn :

- Hợp kim gồm 18,1 % In với 41 % Bi ; 22,1 % Pb; 10,6% Sn và 8,2% Cd nóng chảy ở 47⁰C dùng trong y khoa để bó xương gãy.

- Hợp kim gồm 75% Ga và 25% In nóng chảy ở 160C và hợp kim gồm 90% Ga với 8% Sn; 2% Zn nóng chảy ở 190C nên được dùng để chế tạo thiết bị chữa cháy tự động.

- Tali được dùng để chế hợp kim với Pb, Sn có khả năng chịu axit. Đặc biệt là hợp kim có thành phần 70% Pb, 20% Sn và 10% Tl Chịu đựng được hỗn hợp axit H₂SO₄, HNO₃ và HCl. (3) Cả ba nguyên tố đều có khả năng tác dụng với các đơn chất và hợp chất với mức độ khác nhau.

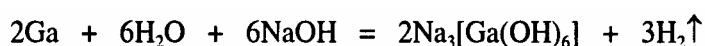
- Khi để trong không khí, Ga và In không biến đổi do được bảo vệ bởi một lớp oxit màu xám; còn tali thì bị oxi hóa chậm .

Khi nung nóng, cả ba đều hóa hợp mạnh với oxi và lưu huỳnh; với clo, brom phản ứng xảy ra ngay ở nhiệt độ thường, còn với iốt thì phải đun nóng.

- Tương tự nhôm, gali hoàn toàn bền đối với H₂O, còn inđi và nhất là tali bị nước phá hủy trên bề mặt khi có không khí.

- Axit sunfuric và nhất là axit clohidric hòa tan dễ Ga và In; còn Tl tác dụng với HCl rất chậm do tạo ra lớp muối TlCl không tan che chở bề mặt. Với axit nitric, Ga phản ứng chậm, còn tali phản ứng rất mãnh liệt.

- Tương tự nhôm, gali tan trong dung dịch kiềm mạnh.



còn inđi và đặc biệt là tali lại bền trong dung dịch kiềm khi không có mặt của chất oxi hóa.

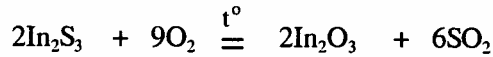
Ngoài ra, gali còn tan rõ rệt trong dung dịch amoniac.

4.14. Các hợp chất Ga(III), In (III), Tl(III)

(1) Các oxit M₂O₃ đều là những chất rắn có màu khác nhau, Ga₂O₃ màu trắng, In₂O₃ màu vàng và Tl₂O₃ màu hung. Không tan trong nước, tan được trong axit và độ tan tăng theo trật tự từ Ga₂O₃ đến Tl₂O₃.

- Độ bền với nhiệt giảm, Ga₂O₃ nóng chảy ở 1740⁰C mà không bị phân hủy; ở 850⁰C In₂O₃ biến thành In₃O₄; Còn Tl₂O₃ bắt đầu mất oxi ở 90⁰C, sau đó khi nung đến trên 750⁰C thì chuyển hoàn toàn thành Tl₂O.

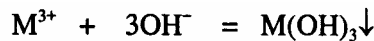
- Khi đốt trong không khí, gali bị oxi hóa đến Gao, inđi tạo ra In₂O₃. Còn tali tạo ra hỗn hợp Tl₂O₃ và Tl₂O; Vì vậy để điều chế các hợp chất trên người ta thường dùng các phương pháp nhiệt phân nitrua, sunfua, nitrat hoặc hidroxit của chúng, chẳng hạn :



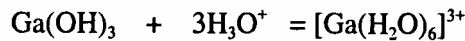
Tl_2O_3 còn được điều chế bằng cách dùng ozon để oxi hóa Tl_2O .

(2) Các hidroxit $\text{M}(\text{OH})_3$ đều là những kết tủa keo, thực tế không tan trong nước, có thành phần không xác định và có màu khác nhau: $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$ có màu trắng, còn $\text{Tl}(\text{OH})_3$ có màu hung đỏ.

• Tất cả các hidroxit đó đều được điều chế bằng cách cho dung dịch muối $\text{M}(\text{III})$ tác dụng với dung dịch kiềm.



• Điều tan trong dung dịch axit tạo thành muối $\text{M}(\text{III})$:

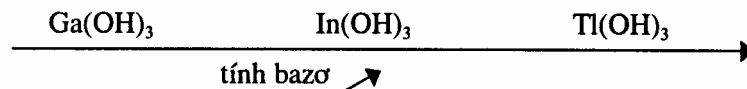


• $\text{Ga}(\text{OH})_3$ và $\text{In}(\text{OH})_3$ đều tan trong kiềm mạnh tạo ra các ion hidroxigalat và hidroxindat tương tự như aluminat:



$\text{Tl}(\text{OH})_3$ hầu như không tan trong kiềm.

• Về mức độ axit - bazơ của $\text{M}(\text{OH})_3$ có khác nhau, ở $\text{Ga}(\text{OH})_3$ chức bazơ và chức axit gần bằng nhau; ở $\text{In}(\text{OH})_3$ tính bazơ cao hơn tính axit; còn $\text{Tl}(\text{OH})_3$ tính axit thể hiện rất yếu:



điều đó có liên quan đến sự tăng kích thước và khả năng phân cực của ion M^{3+} .

Độ bền nhiệt giảm từ $\text{Ga}(\text{OH})_3$ trên $\text{Tl}(\text{OH})_3$; $\text{Ga}(\text{OH})_3$ mất nước hoàn toàn khi nung nóng, còn $\text{Tl}(\text{OH})_3$ mất nước ở ngay nhiệt độ thường.

(3) Các muối $\text{M}(\text{III})$ của chúng với đa số axit mạnh đều dễ tan trong nước, nhưng bị thủy phân mạnh nên đều có phản ứng axit, mức độ thủy phân giảm dần từ Ga^{3+} đến Tl^{3+} . Hằng số cân bằng thủy phân:



có giá trị $K_a(\text{Al}) = 1,12 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{Ga}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$; $K_a(\text{In}) = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{Tl}) = 7 \cdot 10^{-2}$.

Các muối của axit yếu và tan được đều bị thủy phân gần như hoàn toàn, chẳng hạn các sunfua, cacbonat, xianua, axetat... đều dễ bị phân hủy khi tiếp xúc với nước.

Các muối khi kết tinh từ dung dịch nước đều tạo ra dạng hidrat tương tự các

muối của nhôm.

(4) Các muối halogenua của Ga^{3+} ; In^{3+} ; Tl^{3+} đều dễ nóng chảy và dễ tan trong nước (trừ muối florua) và đều tạo ra dạng $MX_3 \cdot 6H_2O$ khi kết tinh từ dung dịch. Màu sắc, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của chúng theo bảng 26 .

Bảng 26. Nhiệt độ nóng chảy nhiệt độ sôi của MX_3 (M là Ga, In, Tl; X là halogen)

Hợp	Màu sắc	Nhiệt độ nóng chảy	Nhiệt độ sôi ($^{\circ}C$)
GaF ₃	-	1000	950 (thăng hoa)
GaCl ₃	-	77	200
GaBr ₃	-	122	279
GaI ₃	màu vàng	212	346
InF ₃	không màu	1170	1200
InCl ₃	không màu	586	498 (thăng hoa)
InBr ₃	không màu	436	371 (thăng hoa)
InI ₃	vàng nhạt	210	-
TlF ₃	-	550	-
TlCl ₃	-	25	thăng hoa
TlBr ₃	màu vàng	-	-
TlI ₃	màu đen	-	-

- Các hợp chất indii halogenua và cả GaF₃, TlCl₃ đều thăng hoa khi đun nóng, nhiệt độ nóng chảy chỉ được xác định dưới áp suất. Các muối TlCl₃, GaCl₃ khan cũng bốc khói mạnh trong không khí ẩm giống như AlO₃.

- Ở trạng thái hơi các halogenua của gali và indii cũng tồn tại ở dạng được M_2X_6 (X là Cl, Br, I) tương tự Al₂X₆ chúng cũng có cấu tạo không gian tương tự cấu tạo Al₂Cl₆ (hình 41).

(5) Các muối sunfat của Ga^{3+} ; In^{3+} ; Tl^{3+} đều không màu và dễ tan trong nước. Gali sunfat kết tinh ở dạng Ga₂(SO₄)₃ . 18H₂O, Còn indii sunfat kết tinh ở dạng In₂(SO₄)₃ . 9H₂O.

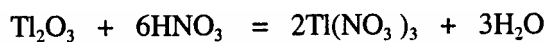
- Với các kim loại hóa trị 1, các muối sunfat của Ga^{3+} ; In^{3+} ; Tl^{3+} tạo ra hợp chất kép dạng hiđrat $M_2^I SO_4 \cdot M_2^{III} (SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (M^{III} là Ga, In, Tl); nhưng dạng phèn $M_2^I SO_4 \cdot M_2^{III} (SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ thì M^{III} chỉ là Ga và In; nghĩa là Tl^{3+} không có

khả năng tạo ra phen.

Các loại sunfat đó, khi tan trong nước thực tế phân ly hoàn toàn thành những ion tạo nên chúng.

(6) Các muối nitrat của Ga^{3+} ; In^{3+} ; Tl^{3+} đều không màu, đều kết tinh từ dung dịch ở dạng hidrat tinh thể : $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

• Các hợp chất đó đều là sản phẩm khi cho oxit M_2O_3 tác dụng với HNO_3 đặc:

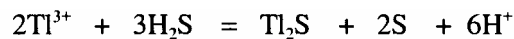


(7) Các sunfua của Gali ; In^{3+} và Tl^{3+} đều là những chất rắn có màu khác nhau.

• Ga_2S_3 là chất kết tinh màu vàng ($T_{\text{nc}} = 125,5^\circ\text{C}$) bị H_2O phân hủy chậm tạo ra H_2S .

• In_2S_3 là chất rắn màu vàng ($T_{\text{nc}} = 1050^\circ\text{C}$) không bị nước phân hủy, nên có thể điều chế bằng cách cho khí H_2S qua dung dịch axit yếu của muối In^{3+}

• Tl_2S_3 là chất rắn màu đen ($T_{\text{nc}} = 260^\circ\text{C}$) không tan trong nước và các axit loãng; được điều chế bằng phương pháp khô từ các nguyên tố; khi cho khí H_2S tác dụng với muối Tl^{3+} sẽ khử ion Tl^{3+} tạo ra Tl_2S màu đen:



4.15. Các hợp chất $M(\text{I})$, $M(\text{II})$

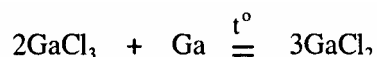
(1) Ngoài những hợp chất hóa trị (III) , các nguyên tố Al - Ga - In, Tl đều có khả năng tạo ra các hợp chất có hóa trị thấp hơn là hợp chất hóa trị (II) và hóa trị (I) . Chẳng hạn, các hợp chất của nhôm hóa trị 1 tạo nên theo sơ đồ chung :



(X là halogen) ở trên 1000°C , nhưng khi làm lạnh lại bị phân hủy thành các sản phẩm ban đầu.

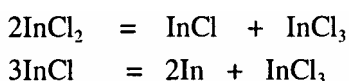
Các hợp chất như Al_2S , Al_2Se cũng chỉ bền ở trạng thái hơi, cũng được tạo ra như AlX nêu trên .

• Các hợp chất hóa trị (II) cũng được tạo ra , chẳng hạn GaCl_2 là những tinh thể không màu, nóng chảy ở 170°C và sôi ở gần 535°C . GaCl_2 được tạo thành khi nung GaCl_3 với gần kim loại :



GaCl_2 bị nước phân huỷ tạo ra H_2 . Người ta cũng biết được sunfua GaS màu vàng, không tan trong nước và nóng chảy ở 965°C .

Người ta cũng đã biết được nhiều hợp chất In(II) chẳng hạn các halogenua InX_2 , các hợp chất đó đều bị nước phân huỷ thành In và InCl_3 :



• Người ta cũng đã biết được một số hợp chất của Ga(I) và In(I), chẳng hạn Ga_2O , Ga_2S đều là những chất rắn màu đen. Ga_2O là Chất có tính khử:



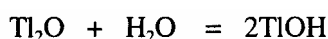
(2) Trong khi các hợp chất của Ga và In hóa trị thấp là không điển hình, thì các hợp chất hóa trị (I) của tali lại rất đặc trưng. Trong khi các hợp chất của Ga(I) và In(I) đều rất ít bền, thì hợp chất Tl(I) đã được điều chế khá phong phú.

• Trong dung dịch nước, ion Tl^+ bền hơn ion Tl^{3+} :

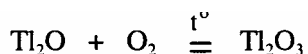


bán kính của ion Tl^+ (1,54 Å) gần với bán kính của ion K^+ (134 Å), ion Rb^+ (1,48 Å) và ion Ag^+ (1,27 Å), do đó các hợp chất của Tl^+ có những tính chất giống hợp chất kim loại kiềm hoặc của bạc; ion Tl^+ có thể thế ion K^+ trong một số men nên có thể dùng để thử kali; tinh thể TlF có cấu trúc kiểu NaCl; còn TlCl , TlBr , TlI lại có cấu trúc dạng KCl nghĩa là thường có số phối trí 6 hoặc 8.

• Tl_2O là chất ở dạng bột màu đen, nóng chảy ở 300°C và sôi ở 1080°C . Hút ẩm và tan trong nước và dung dịch có phản ứng kiềm mạnh:



Khi đun nóng trong không khí hoặc trong O_2 biến thành Tl_2O_3 :

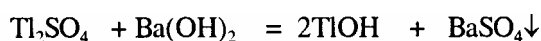


cũng bị H_2 hoặc CO khử thành kim loại.

Tl_2O được điều chế bằng cách phân huỷ TlOH ở 100°C trong điều kiện không có không khí.

• TlOH là chất rắn màu vàng, là một bazơ mạnh nhưng khác với KOH , NaOH là TlOH dễ tách H_2O khi nung nóng. Mặc dù có yếu hơn KOH , nhưng dung dịch của NOH cũng hấp thụ khí CO_2 từ không khí.

TlOH có thể được điều chế bằng cách hòa tan Tl_2O trong nước hoặc cho Tl_2SO_4 tác dụng với một lượng $\text{Ba}(\text{OH})_2$ đã được tính trước:



• Các muối Tl(I) phần lớn đều là hợp chất ion như muối của các kim loại kiềm, nhưng nhiều muối nổi lại có độ tan bé hơn so với muối kim loại kiềm. Mặt khác, giống với muối Ag^+ , tali florua tan trong nước, còn các halogenua khác khó tan; giống với AgCl , tali clorua cũng nhạy với ánh sáng, hóa sẫm dưới tác dụng với ánh sáng nhưng lại không tan trong amoniac như AgCl .

Tích số tan một số muối Tl(I) như sau :

Hợp chất	Tích số tan	Hợp chất	Tích số tan
Tl_2CrO_4	$9,8 \cdot 10^{-13}$	Tl_2CO_3	$4 \cdot 10^{-3}$
Tl_2S	$5 \cdot 10^{-21}$	TlBrO_3	$3,9 \cdot 10^{-4}$
TII	$6,5 \cdot 10^{-8}$	Tl_2SO_4	$4 \cdot 10^{-3}$
TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$	Tl_2SO_3	$6,3 \cdot 10^{-4}$
TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Tl_3PO_4	$6,7 \cdot 10^{-8}$

• Khác với các hợp chất Ga(I) và In(I) là những chất khử mạnh, các hợp chất Tl(I) có tính khử yếu hơn, chỉ chuyển thành Tl(III) khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh; các hợp chất Tl(III) là chất oxi hóa mạnh dễ dàng chuyển thành hợp chất Tl(I).

CHƯƠNG 5

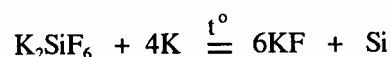
CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IVA

(GECMANI - THIẾC - CHÌ)

5.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IVA

(1) Nhóm IVA thuộc bảng tuần hoàn gồm các nguyên tố C (Carboneum), Si (Silicium), Ge (Germanium), Sn (Stannum), Pb (Plumbum).

• **Cacbon** đã được con người biết đến từ thời xa xưa, không biết tên người đã tìm ra cacbon và cũng không biết dạng cacbon tinh khiết nào đã tìm ra trước. Silic là nguyên tố quan trọng trong thế giới vô sinh, được Gay Luyxác (J. Gay-lussac) và Têna(l. Thenard) tìm ra năm 1811; nhưng đến năm 1825 mới được nhà khoáng vật học kiêm hóa học người Thụy Điển là Beczeliut (I.Berzelius) tách ra được ở dạng đơn chất khi nung kali flosilicat với kali:



Gecmani là nguyên tố có độ phổ biến trung bình nhưng thường phân tán trong quặng các nguyên tố khác, mãi đến 1886 mới được nhà khoa học người Đức là Vinkole (K. Winkler) tìm ra. Hai nguyên tố còn lại của nhóm IVA là thiếc và chì đã được biết từ thời xa xưa cùng với năm nguyên tố kim loại khác là vàng, đồng, bạc, thủy ngân, sắt.

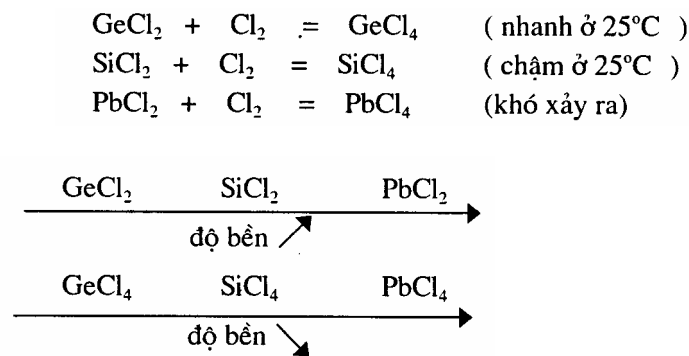
(2) Nguyên tử khối, số thứ tự nguyên tố và sự phân bố electron như sau :

Nguyên tố	Kí hiệu	số thứ tự	Nguyên tử khối	Phân bố electron						Hóa trị
Cacbon	C	6	12,01	2	4					II IV
Silic	Si	14	28,09	2	8	4				II IV
Gecmani	Ge	32	72,60	2	8	18	4			II IV
Thiếc	Sn	50	118,70	2	8	18	18	4		II IV
Chì	Pb	2	207,21	2	8	18	32	18	4	II IV

(3) Trong nhóm IVA, cacbon là phi kim điển hình; silic cũng là một phi kim, nhưng một số tính chất lý học lại chứng tỏ là một nguyên tố bán - kim loại; gecmani có tính chất gần với silic mặc dù nhiều tính chất hóa học chứng tỏ là một kim loại; thiếc và chì là kim loại, đặc biệt là ở trạng thái hóa trị II, cả hai nguyên tố này đều thể hiện tính kim loại.

• Cũng như cacbon và silic, gecmani, thiếc, chì đều có lớp vỏ ns^2np^2 với số electron hóa trị bằng số orbital hóa trị, đều tạo ra hợp chất cộng hóa trị với số oxi hóa -4, +2 và +4. Tuy nhiên khi chuyển từ Ge đến Pb thì độ bền của bậc oxi hóa +4 giảm xuống, còn độ bền của bậc oxi hóa +2 tăng lên. Điều đó đã được giải thích là do khi chuyển từ Ge - Pb, số thứ tự nguyên tử tăng lên, thì các orbital d và f có ảnh hưởng đến việc hình thành liên kết hóa học. Người ta cho rằng khi chuyển từ Ge đến Pb, tính trơ của các cặp electron ns^2 tăng lên, vai trò tham gia vào sự hình thành liên kết của cặp electron ns^2 giảm xuống, nên khuynh hướng tạo ra mức oxi hóa +4 giảm xuống và khuynh hướng tạo ra mức oxi hóa +2 tăng lên. Ví dụ:

như vậy :



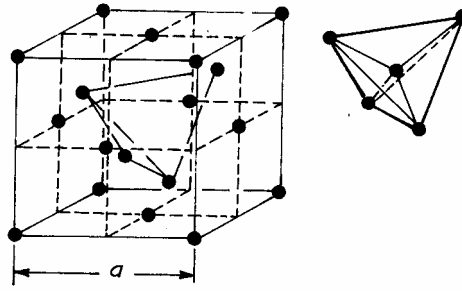
Bảng 27. Một số đặc điểm của nguyên tử các nguyên tố Ge - Sn - Pb

Nguyên tố	Ge	Sn	Pb
Electron hóa trị	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Bán kính nguyên tử (Å)	1,39	1,58	1,74
Bán kính ion M^{2+} (Å)	0,65	1,02	1,32
Bán kính ion M^{4+} (Å)	0,44	0,67	0,84
Bán kính ion M^{4+} (Å)	-	2,15	-
Bán kính ion M^{4-} (Å)	7,88	7,33	7,41

(4) Vì cacbon và silic là hai phi kim, nên sẽ được trình bày chi tiết trong giáo trình "Các nguyên tố phi kim" do đó dưới đây chỉ nêu các đặc điểm nguyên tử của Ge - Sn - Pb (bảng 27).

• Bên ngoài, gecmani giống với kim loại, nhưng lại có cấu trúc tinh thể mạng kim cương (hình 43) với $a = 5,63 \text{ \AA}$, mỗi nguyên tử Ge cách bốn nguyên

từ gecmani khác trong hình chóp bốn mặt với độ dài là $\frac{a}{4\sqrt{3}} \approx 2.43 \text{ \AA}$



Hình 43. Cấu trúc tinh thể của Ge và Sn.

Cũng như silic, gecmani không tạo ra tinh thể dạng than chì vì không có khả năng tạo ra liên kết π_{p-p} như cacbon.

- Thiếc α (α - Sn) cũng có cấu trúc mạng kim cương với $a \approx 6,46 \text{ \AA}$, độ dài giữa hai nguyên tử trong hình tứ diện $\approx 2,8 \text{ \AA}$.

- Khác với gecmani và thiếc, chì có cấu trúc tinh thể mạng lập phương tâm diện với khoảng cách giữa hai nguyên tử, cạnh của hình lập phương $a = 4,91 \text{ \AA}$.

5.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) Sự phân bố các nguyên tố Ge, Sn, Pb trong vỏ quả đất ứng với thành phần thạch quyển như sau:

Nguyên tố	% tổng số nguyên tử	% khối lượng
Ge	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Sn	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-3}$
Pb	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Khoáng vật chủ yếu của gecmani là quặng gecmanit (Cu_2S . CuS . Ge_2S) và agirođit ($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}$); hầu như chỉ gặp thiếc ở dạng caxiterit (SnO_2), còn galen (PbS) là quặng chì quan trọng nhất trong công nghiệp, ngoài ra còn gặp chì trong quặng xeruzit (PbCO_3). ở nước ta có mỏ caxiterit ở Tỉnh Túc (Cao Bằng), Quỳ Hợp (Nghệ An), Lâm Đồng.

(2) Trong chất sống (chủ yếu là thực vật) có chứa khoảng 10^{-4} mg gecmani; $5 \cdot 10^{-5}$ mg thiếc và $5 \cdot 10^{-5}$ mg chì theo khối lượng.

(3) Trong nước đại dương có $6 \cdot 10^{-5}$ mg gecmani; $3 \cdot 10^{-3}$ mg thiếc và 10^{-5} mg chì trong 1 l nước biển.

(4) Trong các mẫu đá lấy được từ Mặt Trăng do các tàu vũ trụ đưa về Quả Đất thì hàm lượng các nguyên tố đó như sau:

Nguyên	Hàm lượng trung bình(số gam/1g mẫu đá)		
	Apollo - 11	Apollo - 12	Luna - 6
Ge	-	-	$1,25 \cdot 10^{-6}$
Sn	$0,6 \cdot 10^{-6}$	-	$3 \cdot 10^{-6}$
Pb	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$

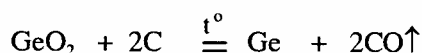
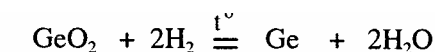
(6) Gecmani có 13 đồng vị , trong đó có năm đồng vị thiên nhiên là ^{70}Ge (20,55%); ^{72}Ge (27,37%); ^{73}Ge (7,67%); ^{74}Ge (36,74%); ^{76}Ge (7,67%); còn lại là đồng vị phóng xạ, trong đó đồng vị ^{68}Ge là đồng vị phóng xạ bền nhất với chu kỳ bán hủy là 250 ngày đêm.

• Thiếc có 20 đồng vị, trong đó có 10 đồng vị thiên nhiên là ^{112}Sn (0,95%); ^{114}Sn (0,65%); ^{115}Sn (0,34%); ^{116}Sn (14,24%); ^{117}Sn (7,57%); ^{118}Sn (24,01%); ^{119}Sn (8,58%); ^{120}Sn (32,97%); ^{122}Sn (4,71%); ^{124}Sn (5,98%). Trong số các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ^{123}Sn có chu kỳ bán hủy dài nhất là 136 ngày đêm.

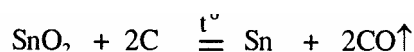
Chì có 18 đồng vị, có bốn đồng vị thiên nhiên là ^{204}Pb (1,48%); ^{206}Pb (23,6%); ^{207}Pb (22,6%); ^{208}Pb (52,3%); đồng vị phóng xạ bền nhất là ^{202}Pb có chu kỳ bán hủy là $3 \cdot 10^5$ năm.

5.3. Điều chế Ge, Sn, Pb

(1) Gecmani là nguyên tố phân tán, nên trong thực tế được xem là sản phẩm phụ của quá trình chế hóa một số quặng của một số kim loại khác, có chứa gecmani, với nguyên tắc là chuyển các quặng đó thành dạng oxit GeO_2 , sau đó dùng H_2 hoặc than để khử ở nhiệt độ cao :

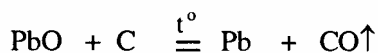
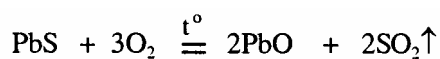


(2) Trong công nghiệp, thiếc được sản xuất bằng cách dùng than để khử quặng caxiterit ở 1300°C :



• Trong thực tế người ta còn thu hồi thiếc từ sắt tây (sắt tráng thiếc) với một lượng khá lớn, bằng cách dùng dung dịch kiềm để tách thiếc khỏi sắt, sau đó dùng phương pháp điện phân để điều chế thiếc kim loại.

(3) Từ galen (PbS) hoặc từ xeruzit (PbCO_3) chuyển thành PbO sau đó người ta dùng than để khử ở nhiệt độ cao:



• Để tinh chế Pb kim loại người ta dùng phương pháp điện phân dung dịch PbSiF_6 với anốt bằng chì kỹ thuật, thu được chì nguyên chất đến 99,99% ở catot. Người ta cũng điện phân $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ thu được chì tinh khiết loại thuốc thử.

5.4. Tính chất lý học và ứng dụng

(1) Về mặt tính chất lý học thì Ge - Sn - Pb là những kim loại, tính kim loại tăng dần từ Ge đến Pb. Bảng 28 là một số hằng số lý học quan trọng của gecmani - thiếc - chì.

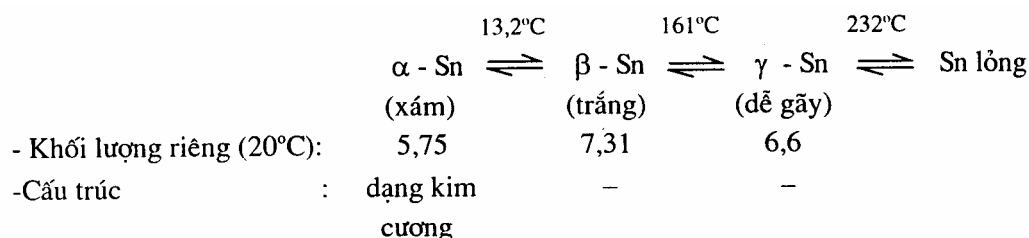
Bảng 28. Một số hằng số lý học quan trọng của gecmani - thiếc - chì

Tính chất	Ge	Snsur	Pb
Khối lượng riêng (g/cm^3)	5,4	7,31	11,34
Nhiệt độ nóng chảy ($^\circ\text{C}$)	959	232	327,4
Nhiệt độ sôi ($^\circ\text{C}$)	2700	2360	1740
Độ dẫn điện ($\text{Hg} = 1$)	0,001	8,3	4,6
Độ cứng (kim cương = 10)	6	1,5	1,5

• Ở nhiệt độ thường, gecmani có màu trắng bạc, cứng và rất giòn, còn chì thì mềm.

Thiếc và chì đều dễ dát thành lá mỏng.

Ở điều kiện thường thiếc là kim loại màu trắng (thường gọi là thiếc trắng). Thiếc tồn tại ở ba dạng thù hình phụ thuộc vào nhiệt độ và biến đổi lẫn nhau:



• Thiếc trắng ($\beta - \text{Sn}$) tồn tại ở nhiệt độ khoảng $13,2 - 161^\circ\text{C}$; thiếc xám ($\alpha - \text{Sn}$) là dạng bền dưới $13,2^\circ\text{C}$; ở nhiệt độ $< 13,2^\circ\text{C}$ một ít, sự chuyển hóa từ $\beta - \text{Sn}$ sang dạng ($\alpha - \text{Sn}$) với vận tốc rất bé, tốc độ chuyển hóa đó lại tăng rất mạnh khi hạ thấp nhiệt độ và cực đại ở -33°C , vì vậy ở vùng lạnh những đồ vật bằng thiếc chóng bị hỏng, do quá trình biến đổi từ thiếc trắng sang thiếc xám xảy ra nhanh nên đã làm tăng thể tích của thiếc (đến 25,6%) vì vậy thiếc đã vụn ra

thành bột màu xám. Chính vì nguyên nhân đó, thiếc hàn của những bình đựng nhiên liệu lỏng bị phá hủy mà một đoàn thám hiểm Nam Cực đã bị hy sinh vào năm 1912.

- Khi cho β - Sn tiếp xúc với α - Sn đã biến hóa thành dạng bột thì sự biến đổi 13 - Sn thành α - Sn lại xảy ra rất dễ dàng, vì vậy những đồ dùng bằng thiếc chóng bị phá hủy khi để lẫn với bột thiếc - α nên thường được gọi là " bệnh dịch thiếc ". Ngày nay để làm chậm quá trình đó người ta đã dùng dạng hợp kim .

- Ở nhiệt độ trên 161°C thiếc thường chuyển sang dạng thù hình γ - Sn. Thiếc - γ giòn, nên thiếc đã nung trên 200°C để nghiền thành bột.

Trong cả ba dạng thù hình của thiếc thì B - Sn có khối lượng riêng lớn nhất do cấu trúc tinh thể đặc khít hơn các dạng thù hình còn lại .

- Chì là kim loại có màu xám và có khối lượng riêng lớn nhất do có cấu trúc lập phương.

(2) Do sự thay đổi về cấu trúc của tinh thể dẫn đến sự thay đổi nhiều tính chất lý học, chẳng hạn Ge và α - Sn là chất bán dẫn; B - Sn và Pb là kim loại dẫn điện. Một lượng lớn thiếc phủ lên bề mặt của sắt để chống gỉ (sắt tây) dùng trong công nghiệp thực phẩm. Lá thiếc mỏng (giấy thiếc) dùng trong máy tụ điện . Chì được dùng chế tạo các bản ắc quy, vỏ dây cáp, đầu đạn, ống dẫn nước và dùng để chế tạo thiết bị để bảo vệ khỏi các tia phóng xạ .

- Chì và các hợp chất của chì đều rất độc. Một lượng chì khi vào cơ thể sẽ tích lũy lại, thay thế một phần canxi trong $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ của xương; tác dụng độc gây ra vành xám ở lợi răng và sự rối loạn thần kinh.

5.5. Tính chất hóa học của Ge, Sn, Pb

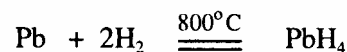
(1) Các nguyên tố Ge, Sn, Pb hình thành hai loại hợp chất ứng với hai trạng thái hóa trị đặc trưng là IV và II . Với gecmani thì hợp chất hóa trị bốn là dạng điển hình; với thiếc thì hai dạng hợp chất đều có khác nhau , nhưng ở điều kiện thường thì hợp chất hóa trị bốn bền hơn so với các hợp chất hóa trị hai, trong khi đó hợp chất hóa trị hai lại điển hình hơn so với hóa trị bốn, vì vậy các hợp chất hóa trị hai của gecmani và của thiếc có tính khử mạnh , đặc biệt trong môi trường kiềm; còn với chì thì hợp chất hóa trị bốn lại có tính oxi hóa mạnh, nhất là trong môi trường axit , còn trong môi trường bazơ thì hầu như không thể hiện.

- Dưới đây là thế oxi hóa - khử chuẩn của ba nguyên tố trên :

Phản ứng điện cực	E^0_{298}
-------------------	-------------

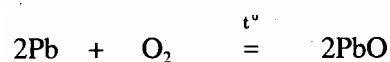
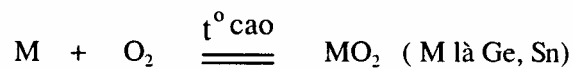
$\text{Ge}^{4+} + 4e = \text{Ge}\downarrow$	+ 0,124
$\text{GeO}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ge}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	- 0,2
$\text{GeO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge}\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,15
$\text{HGeO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Ge}\downarrow + 5\text{OH}^-$	- 1,0
$\text{Sn}_2^+ + 2e = \text{Sn}\downarrow$	- 0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}_2^+$	+ 0,15
$\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}\downarrow$	+0,01
$\text{HSnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn}\downarrow + 3\text{OH}^-$	- 0,91
$\text{Pb}_2^+ + 2e = \text{Pb}\downarrow$	- 0,13
$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}\downarrow$	+ 0,84
$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}_2^+$	+1,8
$\text{PbO}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{OH}^-$	- 0,58
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}\downarrow + 3\text{OH}^-$	- 0,54
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+ 0,28
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,46

(2) Gecmani không phản ứng trực tiếp với hydro phân tử, nhưng khí H_2 hòa tan trong gecmani nóng chảy ở $t^\circ > 1000^\circ\text{C}$; thiếc tác dụng với hydro nguyên tử khi có mặt của xúc tác tạo ra SnH_4 ; còn chì phản ứng trực tiếp với H_2 ở 800°C :

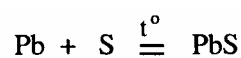


(3) ở điều kiện thường, gecmani và thiếc không tác dụng với oxi của không khí, còn chì thì bị oxi hóa tạo ra màng oxit bảo vệ cho kim loại không bị tiếp tục oxi hóa.

• Khi đun nóng trong không khí, gecmani và thiếc tạo ra GeO_2 và SnO_2 . Còn chì bị oxi hóa dần đến hết tạo ra PbO :



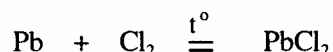
• Khi nung nóng cả ba kim loại đều có khả năng hóa hợp trực tiếp với lưu huỳnh tạo ra GeS , SnS , PbS :



Với selen và telur cũng có phản ứng tương tự tạo ra GeSe , GeTe , SnSe , SnTe , PbSe , PbTe .

(4) Cả ba nguyên tố đó đều tác dụng trực tiếp với các halogen; gecmani,

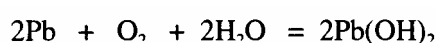
thiếc tạo ra MX_4 , còn chì tạo ra PbX_2 :



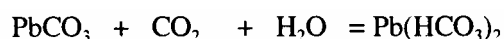
với clo và brom, phản ứng có thể xảy ra với thiếc ngay ở nhiệt độ thường, còn với tốt thì có thể đun nóng nhẹ. Với gecmani phản ứng xảy ra khó hơn so với hai nguyên tố còn lại.

(5) Gecmani và thiếc không tác dụng với H₂O ngay cả khi H₂O ở trạng thái hơi. Do thiếc bền với H₂O và không khí, nên được dùng để chế tạo sắt tây (sắt tráng thiếc) làm vỏ đồ hộp trong công nghiệp thực phẩm.

- Chì phản ứng chậm với H₂O khi có mặt của oxi tạo ra hiđroxit :

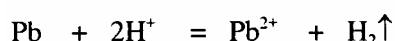
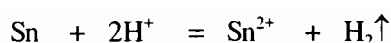


• Lượng khí CO₂ hòa tan trong nước cũng ảnh hưởng mạnh đến tính bền của chì đối với nước. Người ta đã thấy rằng, với nồng độ thấp, khí CO₂ đã làm cho các ống dẫn nước bằng chì bền hơn do tạo ra lớp PbCO₃ thực tế không tan (tích số tan của PbCO₃ bằng 1.10^{-13}); nhưng khi nồng độ CO₂ trong nước lớn hơn sẽ tạo ra Pb(HCO₃)₂ dễ tan hơn



gây ra hiện tượng ngộ độc chì khi uống loại nước có chứa nhiều CO₂ ?

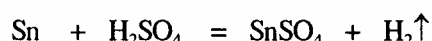
(6) Những axit mạnh không có tính oxi hóa chỉ ăn mòn được thiếc và chì, còn gecmani có thể điện cực dương nên không phản ứng:



• Thiếc tan chậm trong dung dịch HCl loãng do thế tiêu chuẩn của thiếc gần với thế tiêu chuẩn của hiđro; còn chì lại tạo ra lớp PbCl₂ khó tan nên làm cho chì không tan thêm được nữa; tuy nhiên với HCl đặc, thiếc và chì lại dễ tan hơn vì đã tạo hợp chất dễ tan dạng H₂[MCl₄] và H[MCl₃] :



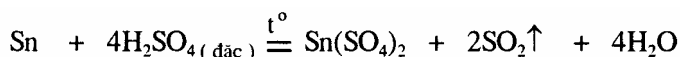
• Tương tự HCl, axit sunfuric loãng không tác dụng với gecmani; với thiếc phản ứng xảy ra khó khăn tạo ra SnSO₄:



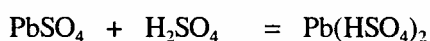
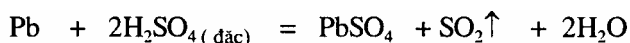
Chì chỉ tác dụng trên bề mặt với dung dịch H₂SO₄ có nồng độ thấp hơn 80% tạo ra lớp muối khó tan, người ta lợi dụng tính chất này để chế tạo ắc quy chì.

Cả hai nguyên tố đều phản ứng với H₂SO₄ đặc nóng tạo ra SO₂, riêng

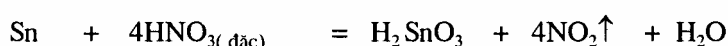
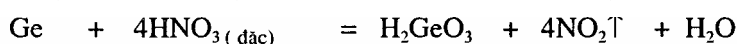
thiếc tạo ra $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$:



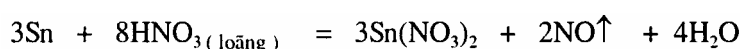
còn chì lại dễ tan trong H_2SO_4 đặc hơn, do tạo ra hợp chất dễ tan $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ không bảo vệ được chì khỏi bị axit tiếp tục tác dụng :



• Trong dung dịch HNO_3 đặc, gecmani và thiếc chuyển thành axit gecmanic H_2GeO_3 ($\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) Và axit stanic H_2SnO_3 ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) :

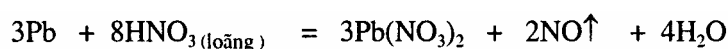


còn trong HNO_3 loãng, thiếc lại dễ tan hơn :

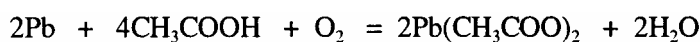


do đó dung môi tốt nhất của thiếc là HNO_3 loãng!

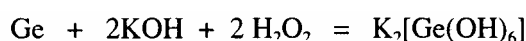
Chì tác dụng với axit nước bất kỳ nồng độ nào cũng tạo ra $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Tuy nhiên $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lại khó tan trong HNO_3 bạc nên đã bảo vệ cho kim loại khỏi bị axit tác dụng. Mặt khác , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lại dễ tan trong nước nên chì dễ tan trong HNO_3 loãng :



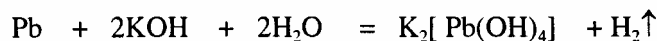
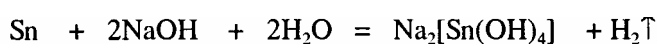
Chì cũng tan được trong axit axetic và một số axit hữu cơ khác khi có mặt của oxi :



(7) Gecmani hầu như không tác dụng với dung dịch kiềm, nhưng lại dễ tan trong dung dịch kiềm đặc khi có mặt của H_2O_2 :



• Thiếc và chì tan được trong dung dịch kiềm đặc nóng tạo ra stanit , plombit và H_2 :



đơn giản hơn có thể viết ở dạng Na_2SnO_2 Và K_2PbO_2 '

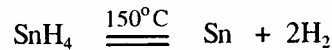
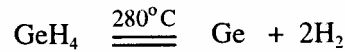
5.6. Hidrua của gecmani , thiếc và chì

Tương tự cacbon và silic , các nguyên tố gecmani , thiếc và chì tạo ra các hợp chất hidrua, ứng với bậc oxi hóa + 4 chủ yếu là các hợp chất MH_4 có cấu trúc không gian dạng hình bốn mặt, ứng với trạng thái lai hóa sp^3 của nguyên tố trung tâm M (Ge, Sn, Pb).

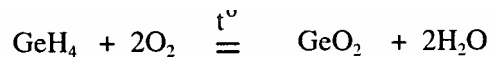
Hiện nay người ta đã biết gecmani tạo ra một dãy hidrua ứng với công

thức Ge_nH_{2n+2} từ GeH_4 đến Ge_9H_{20} ; hai hidrua của thiếc là SnH_4 và Sn_2H_6 và một hidrua của chì là PbH_4

• Do khuynh hướng giảm độ bền của trạng thái lai hóa sp^3 từ Ge đến Pb nên độ bền nhiệt của các hợp chất giảm nhanh chóng từ GeH_4 đến PbH_4 , ví dụ GeH_4 bị phân hủy ở $280^\circ C$, còn SnH_4 ở $150^\circ C$:



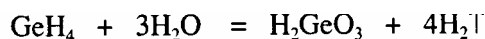
• Các hợp chất GeH_4 , SnH_4 và PbH_4 đều là chất khí, không màu, dễ bị cháy tạo ra oxit và H_2O :



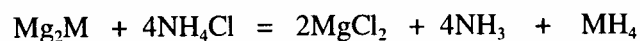
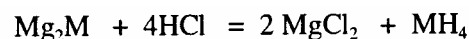
Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của một số chất:

	GeH_4	Ge_2H_6	Ge_3H_8	SnH_4
$T_{nc} (^\circ C)$	-165	-109	-106	-150
$T_s (^\circ C)$	-90	29	110	-52

• Gecman (GeH_4) và stanan (SnH_4) đều bị H_2O hoặc dung dịch axit, dung dịch bazơ phân hủy:



• Các hợp chất trên đều có thể được điều chế bằng cách cho hợp kim của các nguyên tố trên với Mg tác dụng với dung dịch axit loãng hoặc với NH_4Cl trong amoniac lỏng:

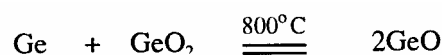


(M: Ge, Sn, Pb)

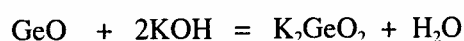
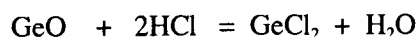
5.7. Oxit gecmani, thiếc, chì

Các nguyên tố gecmani, thiếc, chì đều tạo ra hai oxit chính là MO và MO_2 .

(1) GeO là chất rắn màu đen, được điều chế bằng cách nung nóng Ge với GeO_2 ở $800^\circ C$:

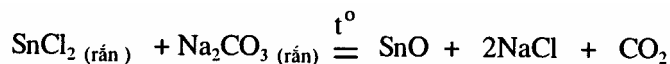


GeO hầu như không tan trong nước, nhưng tan được trong axit và trong kiềm mạnh:



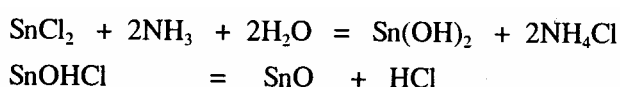
(2) SnO là chất rắn có màu đen hoặc màu lục hay tím tùy theo phương pháp điều chế.

- Khi nung nóng chảy một hỗn hợp gồm SnCl₂.2H₂O và Na₂CO₃.10H₂O :



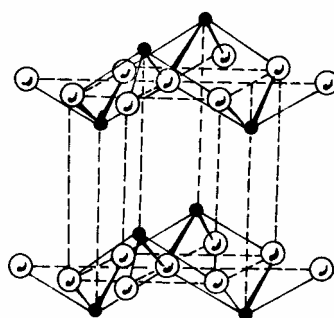
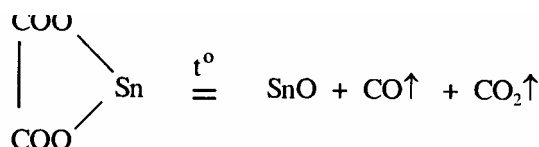
sau khi để nguội rửa với nước để hoà tan NaCl , chất rắn thu được là SnO có màu đen.

• SnO cũng được điều chế bằng cách đun nóng dung dịch gồm SnCl₂ với NaOH hoặc với dung dịch NH₃ trong điều kiện không có không khí. Ban đầu tạo ra kết tủa Sn(OH)₂. Sau đó Cho thêm SnCl₂ tạo ra oxiclơua SnOHCl là chất dễ bị phân hủy:



axit HCl tạo thành lại phản ứng với Sn(OH)₂ cho lại SnOHCl. Sản phẩm SnO thu được theo phương pháp này có màu lục hoặc tím.

• SnO còn được điều chế bằng cách nung muối oxalat Sn(II) trong điều kiện không có không khí :

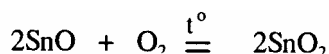


Hình 44 . Cấu trúc của PbO và SnO.

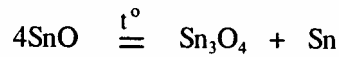
• Tinh thể SnO có cấu trúc lớp phức tạp , trong cùng một lớp mỗi nguyên tử Sn liên kết với bốn nguyên tử oxi tạo ra nhóm SnO hình chóp tứ giác (hình 44) , những chóp đó nối với nhau qua nguyên tử oxi.

- SnO nóng chảy ở 1048⁰C và sôi ở 1700⁰C.

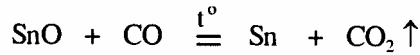
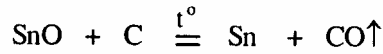
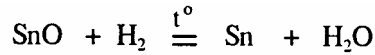
Khi nung trong không khí dễ dàng chuyển thành SnO₂ :



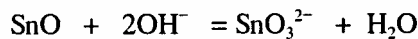
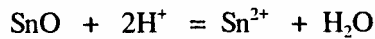
Nung trong khoảng 400 - 1040⁰c bị phân hủy dần theo sơ đồ:



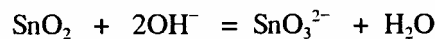
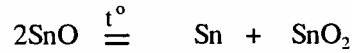
Khi nung nóng dễ dàng bị H_2 , C , CO khử đến kim loại :



• Hầu như không tan trong nước, tan trong axit tạo ra muối Sn(II) và trong dung dịch kiềm tạo ra stanit:

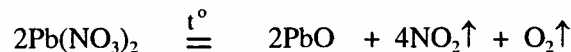
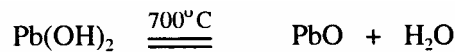


Trong dung dịch kiềm đặc dư phản ứng tiếp tục tạo ra Sn và stanat:



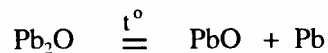
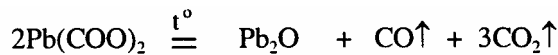
(3) PbO có hai dạng thù hình là α - PbO màu đỏ và dạng β - PbO màu vàng. Tinh thể PbO có cấu tạo lớp phức tạp, tương tự cấu tạo tinh thể SnO (hình 44).

• Chì(II) oxit được điều chế bằng cách nung các hợp chất hidroxit, cacbonat, nitrat:



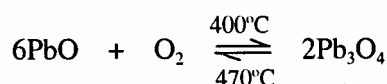
Trong công nghiệp người ta điều chế bằng cách nung nóng mạnh hợp kim Pb - Ao (phương pháp Cupen), chì trong hợp kim chuyển thành PbO màu đỏ.

Người ta cũng điều chế PbO bằng cách nung chì(II) oxalat ở 300°C :



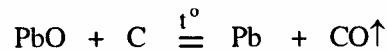
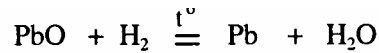
• PbO là chất rắn $T_{nc} = 880^\circ\text{C}$ và $T_s = 1470^\circ\text{C}$; dạng tinh thể màu vàng gọi là maxicot; dạng tinh thể màu đỏ gọi là litac

Khi đun nóng "maxicot" trong không khí đến 400°C chuyển thành Pb₃O₄ màu đỏ, và sau đó nung đến 470°C chuyển thành "litac":

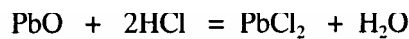


• Khi đun nóng "litac" trong luồng khí H_2 , CO hoặc hỗn hợp với cacbon,

PbO bị khử thành Pb:

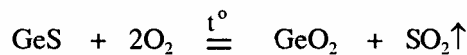
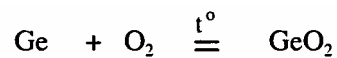


• PbO tan rất ít trong nước, tan trong dung dịch KOH, NaOH nóng tạo ra plombit; tan trong HNO₃ loãng tạo ra muối Pb(II); tan trong HCl tạo ra PbCl₂ :



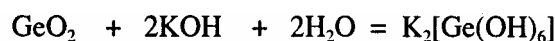
• PbO được dùng làm nguyên liệu trong các nhà máy sản xuất ắc quy chì ; trong các nhà máy sản xuất dụng cụ quang học, chế tạo thủy tinh...

(4) GeO₂ - gecmani đioxit được điều chế bằng cách nung nóng mạnh Ge hoặc GeS trong luồng khí O₂ hoặc bằng cách cho Ge tác dụng với HNO₃ đặc :



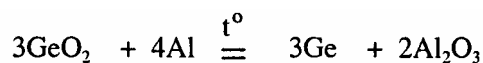
• GeO₂ là chất rắn màu trắng, $T_{nc} = 1115^\circ\text{C}$ và $T_s = 1200^\circ\text{C}$. Giống với SiO₂, GeO₂ rất bền đối với nhiệt và dễ chuyển sang trạng thái thủy tinh, nên GeO₂ có tầm quan trọng lớn trong công nghiệp thủy tinh quang học, vì khi thay thế một phần SiO₂ sẽ tạo ra một loại thủy tinh có khả năng khúc xạ ánh sáng rất mạnh.

• GeO₂ ít tan trong nước, có tính lưỡng tính, nhưng tính axit lớn hơn tính bazơ nên tan trong dung dịch kiềm dễ hơn trong dung dịch axit. Khi tan trong kiềm, tạo ra hợp chất dạng hiđroxi :

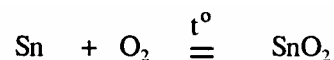


còn khi phản ứng với kiềm nóng chảy tạo ra K₂GeO₃.

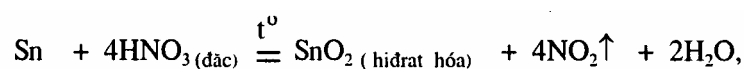
• GeO₂ có thể dễ dàng bị khử bởi C, Co, H₂, Mg, Al đến kim loại .



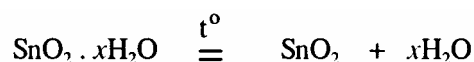
(5) SnO₂ được điều chế trong công nghiệp bằng cách nung chảy thiếc trong luồng khí O₂ hoặc không khí:



để được dạng tinh khiết người ta cho Sn tác dụng với HNO₃ đặc nóng, sản phẩm thu được ở dạng hiđrat hóa :

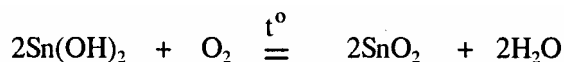


sau đó nung đỏ thu được SnO₂:

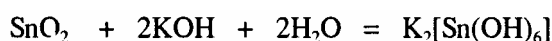


Người ta cũng điều chế bằng cách cho SnCl₄ tác dụng với NaOH, sau đó tác dụng với HCl tạo ra kết tủa axit α - stanic, làm khô rồi nung đỏ thu được SnO₂

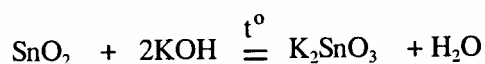
Ngoài các phương pháp trên, SnO₂ cũng được điều chế bằng cách nung Sn(OH)₂ trong không khí ở 800 - 900⁰C :



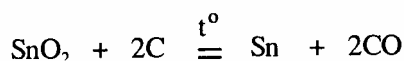
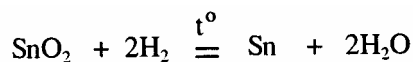
• SnO₂ là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở 1900⁰C. Không tan trong nước. Có tính lưỡng tính, chỉ tan trong axit H₂SO₄ đặc nóng; với dung dịch kiềm nóng tạo ra dạng hiđroxi:



còn khi nung với kiềm rắn tạo ra K₂SnO₃ :



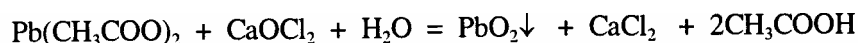
• SnO₂ cũng dễ dàng bị khử bởi C, Co, H₂, Al thành kim loại :



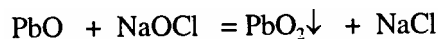
• SnO₂ được dùng trong công nghiệp đồ gốm để chế tạo các thứ men cũng như làm thủy tinh mờ.

(6) PbO₂ không điều chế được bằng phương pháp trực tiếp từ Pb và oxi mà phải bằng phương pháp gián tiếp.

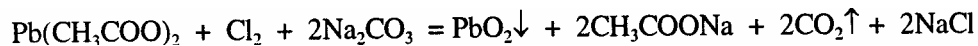
• PbO₂ được kết tủa khi đun sôi dung dịch Pb(CH₃COO)₂ với clorua vôi trong môi trường kiềm:



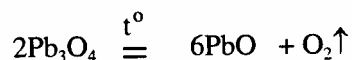
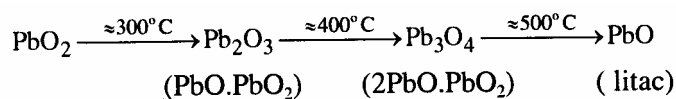
hoặc dùng hipoclorit oxi hóa PbO:



hoặc cho khí clo tác dụng với Pb(CH₃COO)₂ trong môi trường kiềm :



• Là chất rắn màu nâu thẫm, khi đun nóng PbO₂ mất dần oxi biến thành các oxit có bậc oxi hóa thấp hơn:



và sản phẩm cuối cùng là tạo ra litac .

- Trong khi tính oxi hóa của GeO_2 và SnO_2 là không đặc trưng thì PbO_2 lại là chất oxi hóa mạnh.

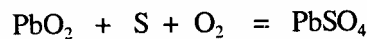
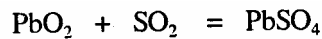
PbO_2 oxi hóa axit HCl đặc tạo ra khí clo:



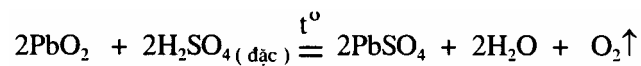
- PbO_2 và HNO_3 đặc sẽ oxi hóa muối Mn(II) thành axit pemanganic



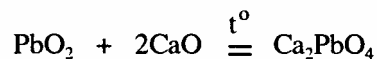
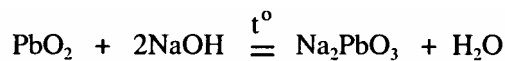
- Oxi hóa SO_2 hoặc S trong không khí tạo ra PbSO_4 :



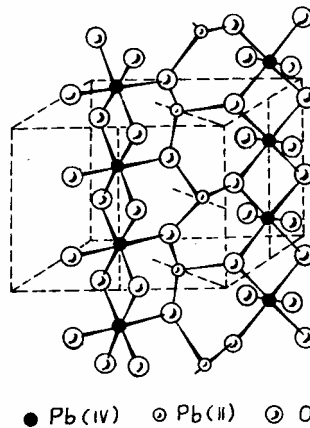
- Khi đun nóng với H_2SO_4 đặc nóng giải phóng O_2 :



- Mặt khác , khi đun nóng với kiềm mạnh tạo ra plombat tương tự stanat:



(canxi octo plombat)

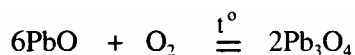
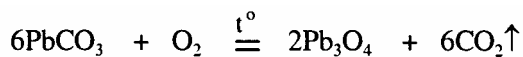


Hình 45 . Cấu trúc tinh thể Pb_3O_4 .

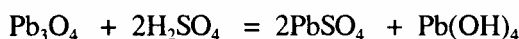
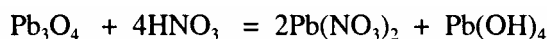
(7) Pb_3O_4 (hoặc $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) thường gọi là minium là chất bột màu đỏ, được xem là muối Pb(II) của axit orthoplombic (H_2PbO_4), tức là Pb(II) orthoplombat (Pb_2PbO_4) trong đó chỉ có số oxi hóa là +2 và +4. Bên cạnh hợp chất trên còn có Pb_2O_3 màu da cam được xem là muối Pb(II) của axit metaplombic (PbPbO_3)

Trong tinh thể minium có mạch gồm những bát diện PbO_6 , các bát diện này nối với nhau bởi hai nguyên tử oxy và các mạch liên kết với nhau qua nguyên tử Pb(II) (hình 45).

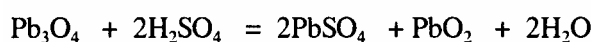
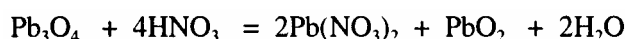
• Minium được điều chế bằng nung PbCO_3 hoặc PbO trong luồng không khí ở khoảng 400°C :



• Khi minium tác dụng với H_2SO_4 loãng hoặc HNO_3 loãng tạo ra muối Pb(II) và PbO :

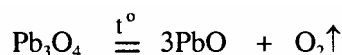


nhưng vì Pb(OH)_4 không tồn tại chuyển hóa thành PbO_2 :

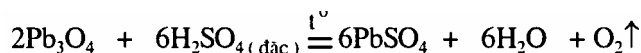


các phản ứng đó chứng tỏ Pb_3O_4 là muối Pb(II) của axit orthoplombic.

• Minium ít tan trong nước. Bị phân hủy khi nung ở khoảng 500°C tạo ra " litac ":



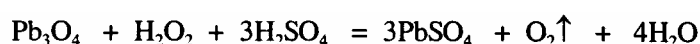
• Khi tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng giải phóng O_2 :



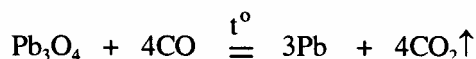
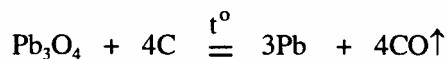
• Pb_3O_4 là chất oxi hóa mạnh, oxi hóa HCl tạo ra Cl_2 :



Trong môi trường axit, oxi hóa Fe(II) thành muối Fe(III) ; oxi hóa H_2O_2 tạo ra O_2 :



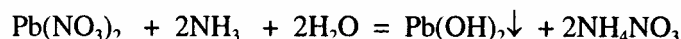
và có thể bị khử đến kim loại khi nung với cacbon hoặc nung trong luồng khí CO hay H_2 :



• Pb_3O_4 được dùng chủ yếu trong sản xuất thủy tinh, men đồ sứ, và trong công nghiệp chế tạo sơn

5.8. Hidroxit gecmani, thiếc, chì

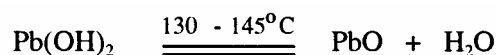
(I) Các hidroxit dạng M(OH)_2 (M là Ge, Sn, Pb) được điều chế bằng cách cho muối M_2^{+} của các kim loại trên tác dụng với dung dịch kiềm :



• Hidroxit gecmani, thiếc, chì là những chất kết tủa dạng keo, khó tan trong nước.

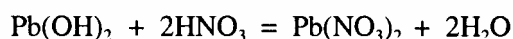
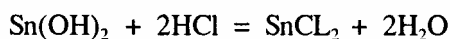
	Ge(OH) ₂	Sn(OH) ₂	Pb(OH) ₂
Màu	đỏ da cam	trắng	trắng
Tích số tan	-	6,3.10 ⁻²⁷	1,1.10 ⁻²⁰

• Khi đun nóng, bị phân hủy thành oxit Mo. Chẳng hạn , với Pb(OH)₂ - nung ở 100⁰C chưa bị phân hủy, đến 130⁰C bắt đầu mất H₂O Và đến 145⁰C mất H₂O hoàn toàn:

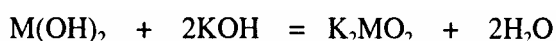


• Điều có tính lưỡng tính, tính bazơ tăng dần từ Ge(OH)₂ trên Pb(OH)₂. Hằng số điện ly bazơ của Pb(OH)₂ có giá trị K₁ = 9,6. 10⁻⁴ và K₂ = 3. 10⁻⁸ ở 25⁰C; còn hằng số điện ly axit K = 2,1. 10⁻¹⁶ (ở 25⁰C) , điều đó cũng cho thấy tính bazơ lớn hơn tính axit.

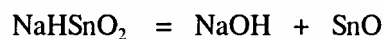
Khi tan trong axit tạo ra muối của M₂⁺ :



Khi tan trong kiềm tạo ra gecmanit , stanit, plombit:



đều ở dạng phức hidroxide K₂[M(OH)₄]. Các hợp chất này đều bị thủy phân mạnh, nên chỉ bền trong dung dịch kiềm dư. Tuy nhiên, nếu dung dịch có nồng độ kiềm không lớn, trong dung dịch dần dần xảy ra phản ứng phân hủy , chẳng hạn:



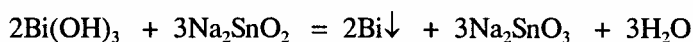
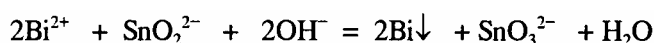
do đó dung dịch stanit để lâu ngày sẽ có màu đen. Khi dư nhiều kiềm phản ứng phân hủy lại xảy ra theo phương trình:



do có những hạt Sn rất nhỏ xuất hiện trong quá trình đó nên dung dịch cũng trở nên đen.

Với dung dịch gecmanit cũng có phản ứng tương tự.

• Các gecmanit , stanit, cũng như các muối của Ge(II) và Sn(II) đều là chất khử mạnh, còn các hợp chất của Pb(II) không thể hiện tính khử. Chẳng hạn, stanit có thể khử được một số muối thành kim loại tự do:

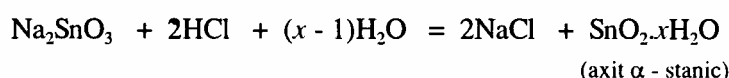


(2) Hidroxit của Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV) ở dạng $\text{M}(\text{OH})_4$ thực tế là dạng hidrat $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hoặc $n\text{MO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) Có thành phần thay đổi, đều là những chất kết tủa keo, không tan trong nước:

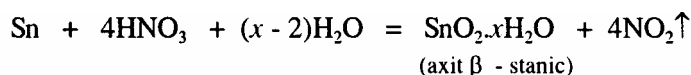
	$\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Màu	trắng	trắng	nâu
Tích số tan	$1 \cdot 10^{-57}$	$1 \cdot 10^{-57}$	$3 \cdot 10^{-66}$

- Là những chất có tính lưỡng tính, các hidroxit này tan trong kiềm dễ hơn trong axit. Dạng axit ứng với các kết tủa đó là axit gecmanic, axit stanic, axit plombic và muối tương ứng là gecmanat, stanat và plombat.

- Thiếc tạo ra hai dạng là axit α - stanic và axit β - stanic. Khi cho SnCl_4 tác dụng với kiềm tạo ra stanat, sau đó axit hóa dung dịch tạo ra kết tủa axit α - stanic:



- Axit β -stanic được điều chế bằng cách cho Sn tác dụng với HNO_3 đặc:

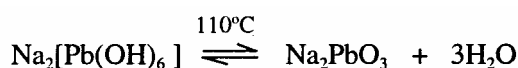


- Sự thay đổi về thành phần và cấu trúc của axit stanic dẫn đến sự thay đổi về hoạt tính hóa học. Chẳng hạn axit α - stanic dễ tan trong kiềm và cả trong axit, còn axit β - stanic chỉ phản ứng với kiềm khi nung nóng chảy.

Khi cho dạng α tác dụng với HCl tạo ra SnCl_4 còn dạng β hầu như không thay đổi. Với kiềm đặc hay loãng, dạng α dễ tan tạo ra stanat, còn dạng β thì ngay cả kiềm đặc cũng không tan.

- Người ta đã biết được các muối gecmanat, stanat và plombat, chẳng hạn metagecmanat của kim loại kiềm M_2GeO_3 (M là kim loại kiềm); muối orthogecmanat Mg_2GeO_4 , orthostanat Ba_2SnO_4 ; Orthoplombat Ca_2PbO_4 ...

- Các stanat và plombat của kim loại kiềm kết tinh ở dạng trihidrat như $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Thực tế những loại muối đó thường ở dạng phức chất có chứa các ion $[\text{Sn}(\text{OH})_6]_2^-$, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]_2^-$; khi đun nóng mất dần H_2O chuyển thành dạng đơn giản, ví dụ $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ở 110°C mất H_2O chuyển thành Na_2PbO_3 và sau đó lại dễ dàng hóa hợp với H_2O để chuyển ngược lại thành $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$:



5.9. Halogenua gecmani, thiếc, chì

Các nguyên tố Ge, Sn, Pb đều tạo ra các hợp chất halogenua với tất cả các halogen.

(1) GeX_2 được điều chế cho hơi GeX_4 tác dụng với Ge khi đun nóng :

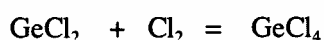
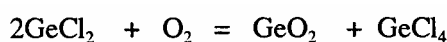


hoặc cho HX tác dụng với $\text{Ge}(\text{OH})_2$:

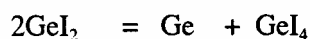
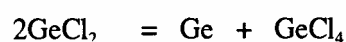
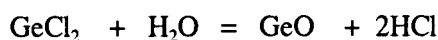


- Các dihalogenua của gecmani đều là chất rắn, GeF_2 không màu; GeCl_2 ở nhiệt độ thường không màu nhưng khi đun nóng có màu đỏ da cam; GeBr_2 hình kim màu vàng; GeI_2 màu da cam.

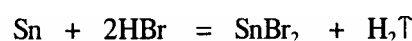
- Các hợp chất trên đều kém bền và đều có tính khử mạnh. GeCl_2 dễ bị oxi hóa và nhanh chóng bị clo chuyển thành GeCl_4 :



- Các dihalogenua của gecman đều tan trong nước và bị thủy phân mạnh, bị H_2O phân hủy tạo ra GeO dạng hydrat hóa ; khi đun nóng bị phân hủy :



(2) SnX_2 có thể được điều chế bằng cách cho Sn tác dụng với axit halogenhidric :



- Các hợp chất thiếc (II) halogenua đều là chất rắn, có màu sắc khác nhau và đều dễ tan trong nước

	SnF_2	SnCl_2	SnBr_2	SnI_2
Màu sắc	không màu	không	vàng	đỏ
$T_{nc} (^\circ\text{C})$	210	màu 247	216	320
$T_s (^\circ\text{C})$	-	650	637	714

(3) Trong số các halogenua của Sn(II) thì SnCl_2 có nhiều ứng dụng hơn cả.

- SnCl_2 khan được điều chế bằng cách đun nóng thiếc hạt trong luồng khí hidro clorua khô:

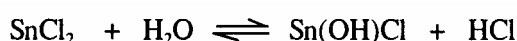


hoặc đun nóng dạng hidrat $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ở $130 - 145^\circ\text{C}$ thu được SnCl_2 khan. Người ta cũng điều chế bằng cách giữ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trên H_2SO_4 đặc trong chân không ở nhiệt độ phòng trong khoảng 10 ngày.

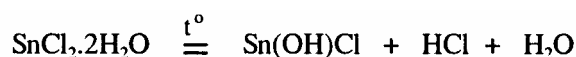
- Thiếc (II) clorua dihidrat $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được điều chế bằng cách cho thiếc hạt tan trong dung dịch HCl đặc ($D = 1,14\text{g/cm}^3$) nóng. Thiếc tan chậm trong HCl nhưng nếu trong dụng cụ platin thì thiếc sẽ hòa tan nhanh hơn (do tạo ra cặp ganvanic Sn - Pt).

- SnCl_2 khan là chất rắn tinh thể trong suốt, không màu dễ tan trong nước, trong rượu và trong đê. Kết tinh từ dung dịch nước ở dạng dihidrat $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tinh thể dihidrat kết tinh ở dạng hình kim không màu, nóng chảy trong nước kết tinh ở 40°C ; khi đun nóng nước kết tinh bị mất dần.

- Sn(II) clorua khan hoặc hidrat đều bị thủy phân mạnh tạo ra muối bazơ ít tan.

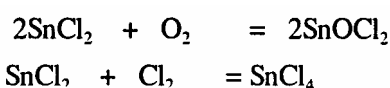


ngay cả khi đun nóng dạng dihidrat cũng tạo ra dạng muối bazơ ở trên :



vì vậy muốn pha chế dung dịch SnCl_2 người ta không hòa tan với nước mà hòa tan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ với trung dịch HCl đặc!

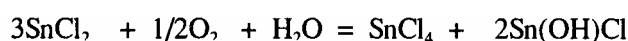
(4) Sn(II) clorua là chất khử mạnh nhưng kém GeCl_2 . Khi để trong không khí, nó bị oxi hóa chậm biến thành oxiclơua màu vàng, bị oxi hóa thành SnCl_4 :



Khi đun nóng SnCl_2 biến thành SnO_2 :

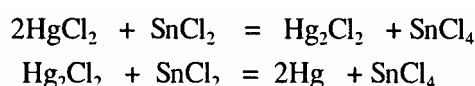


Trong dung dịch nước SnCl_2 bị oxi hóa chậm bởi oxi của không khí theo phản ứng :

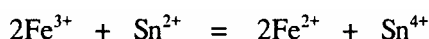


Vậy người ta phải thêm Sn hạt vào dung dịch SnCl_2 để tránh quá trình oxi hóa đó.

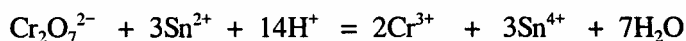
- Là chất khử mạnh nên có thể kết tủa được Au, Ag, Hg từ dung dịch muối của chúng:



SnCl_2 có thể chuyển dung dịch màu vàng nâu của muối Fe(III) thành xanh nhạt của muối Fe(II) :



khử được muối đicromat màu da cam thành muối Cr(III) màu xanh:



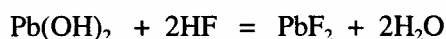
khử được $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_3^{2-}$, $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$...

- Ngoài ra, khi hòa tan trong HCl đặc hoặc trong dung dịch đặc muối clorua kim loại kiềm, SnCl_2 có khả năng tạo ra các con phức $[\text{SnCl}_3]^-$ và $[\text{SnCl}_4]_2^-$.

- SnCl_2 có nhiều ứng dụng quan trọng, dùng làm chất cắn màu trong công nghiệp in hoa trên vải, làm chất khử trong hóa học hữu cơ

(5) PbX đều là các halogenua khó tan nên thường được điều chế bằng phản ứng trao đổi.

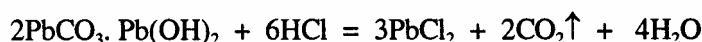
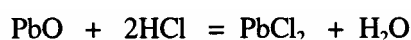
- PbF_2 được điều chế ở dạng chất bột màu trắng khi cho muối cacbonat hoặc hidroxit chì(II) tác dụng với dung dịch axit flohidric :



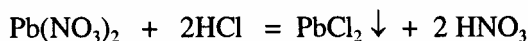
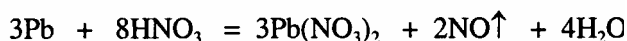
- PbCl_2 được điều chế bằng cách cho dung dịch loãng của muối chì (II) tác dụng với dung dịch có chứa ion Cl^- :



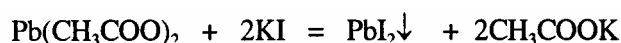
Cũng được điều chế bằng cách cho PbO hoặc muối cacbonat bazơ chì) tác dụng với axit HCl:



Ngoài ra, PbCl_2 cũng được điều chế bằng cách hòa tan thiếc hạt trong dung dịch axit HNO_3 loãng rồi sau đó kết tủa bằng axit HCl:



- PbBr_2 cũng điều chế với các phương pháp tương tự phương pháp điều chế PbO_2 ; PbI_2 được điều chế bằng cách cho muối Pb(II) axetat tác dụng với KI :



- Các halogenua của chì đều là chất rắn có màu khác nhau, ít tan trong nước:

	PbF_2	PbCl_2	PbBr_2	PbI_2
--	----------------	-----------------	-----------------	----------------

Màu sắc	không màu	không màu	không màu	vàng
$T_{nc} (^{\circ}\text{C})$	855	500	373	412
$T_s (^{\circ}\text{C})$	1290	954	916	950
Tích Số tan	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$

Hơi của các halogenua trên đều ở dạng đơn phân tử và đều có cấu trúc tam giác; trong dung dịch loãng, tất cả chúng đều phân ly hầu như hoàn toàn.

- Trong dung dịch HCl khoảng 10%, độ tan của PbCl_2 giảm, nhưng nồng độ HCl cao hơn 10% thì độ hòa tan tăng; điều đó đã được giải thích là do tạo ra các con phức $[\text{PbCl}_3]_2^-$ và $[\text{PbCl}_4]_2^-$.

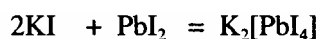


Các ion phức trên đều ít bền, nên khi pha loãng dung dịch PbCl_2 đã bão hòa trong HCl đặc thì một phần PbCl_2 thoát ra ở dạng rắn.

- PbBr_2 kết tinh trong nước nóng ở dạng tinh thể hình kim, khi nóng chảy tạo ra chất lỏng màu đỏ, sau khi để nguội, đông cứng lại tạo thành khối trắng giống như sừng.

- PbBr_2 cũng có khả năng tạo ra các con phức $[\text{PbBr}_3]_2^-$ và $[\text{PbBr}_4]_2^-$ tương tự như PbCl_2 PbI_2 dạng tinh thể là những lá vàng ánh. Khi đun nóng, ban đầu biến thành màu vàng đỏ sau đó chuyển sang màu đỏ gạch và cuối cùng biến thành màu nâu đen, để nguội lại biến thành màu vàng ban đầu.

Tan ít trong nước, phần tan tạo ra dung dịch có màu vàng là màu của phân tử không phân ly. Tan nhiều trong dung dịch KI hoặc NaI hoặc HI hơn là trong nước nguyên chất do tạo ra ion phức $[\text{PbI}_4]_2^-$:

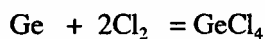
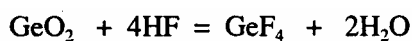


- Cũng tương tự các con phức $[\text{PbPbCl}_4]$ và $[\text{PbBr}_4]_2^-$, ion $[\text{PbI}_4]_2^-$ ít bền ($K = 6 \cdot 10^{-7}$) nên khi pha loãng các dung dịch có chứa ion phức trên với nước, PbI_2 lại kết tủa xuống.

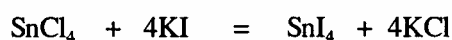
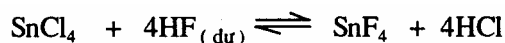
(6) Quan trọng nhất trong các muối ứng với bậc oxi hóa +4 của Ge, Sn, Pb là các hợp chất halogenua. Người ta đã biết được tất cả các halogenua của các nguyên tố trên trừ hai hợp chất PbBr_4 và PbI_4 và đều là hợp chất cộng hóa trị.

- Các halogenua MX_4 ở trên được điều chế bằng phản ứng trao đổi hoặc bằng phương pháp oxi hóa M hoặc MX_2

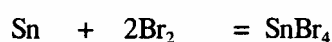
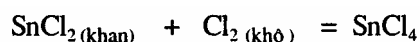
- Với GeX_4 điều chế bằng cách cho GeO_2 tác dụng với HX hoặc oxi hóa Ge bằng halogen:



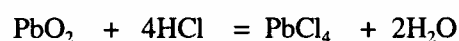
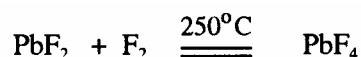
- Với SnX_4 được điều chế bằng phản ứng trao đổi :



hoặc dùng halogen để oxi hóa Sn hoặc SnCl_2 :



- PbF_4 được điều chế bằng cách cho PbF_2 tác dụng với F_2 ở 250°C , còn PbCl_4 thì điều chế bằng phản ứng trao đổi giữa PbO_2 với HCl đặc nguội:

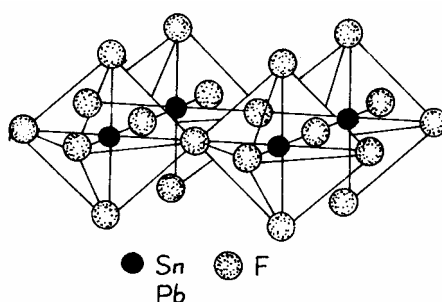


- Về mặt tính chất lý học các hợp chất trên (trừ SnF_4 và PbF_4) đều không được xem là những muối điển hình mà là những hợp chất tương tự hợp chất của C và Si. Trạng thái, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi các hợp chất trên như sau:

Trạng thái T_{nc} ($^\circ\text{C}$) T_s ($^\circ\text{C}$)	GeCl_4 khí, thăng hoa ở - $36.6^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C}$ -37°C	GeCl_4 lỏng -50°C 83°C	GeBr_4 lỏng 26°C 186°C	GeI_4 tinh thể đỏ da cam 144°C 377°C
Trạng thái T_{nc} ($^\circ\text{C}$) T_s ($^\circ\text{C}$)	SnF_4 tinh thể $>200^\circ\text{C}$ thăng hoa ở 705°C	SnCl_4 lỏng -33°C 113°C	SnBr_4 tinh thể 30°C 203°C	SnI_4 tinh thể vàng nâu 145°C 344°C
Trạng thái T_{nc} ($^\circ\text{C}$)	PbF_4 tinh thể 600°C	PbCl_4 lỏng -15°C		

- Từ các dữ kiện trên, chúng ta thấy các halogenua trên đều có mạng lưới phân tử nên đều dễ nóng chảy và đều dễ bay hơi. Khi chuyển từ GeF_4 đến SnF_4 và PbF_4 nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng, do tinh thể đã chuyển từ mạng lưới phân tử sang mạng polime. Tinh thể SnF_4 và PbF_4 có mạng lớp gồm những nhóm bát diện SnF_6 và PbF_6 liên kết với nhau qua những nguyên tử F chung (hình 46).

Như vậy trong tinh thể PbF_4 nguyên tử Pb ở trạng thái lai hóa sp^3d^2 , do đó PbF_4 bền vững hơn nhiều so với các halogenua còn lại của Pb(IV).



Hình 46 . Cấu trúc tinh thể của SnF_4 và PbF_4 .

• Tính chất hóa học đặc trưng nhất của các tetrahalogenua là khả năng kết hợp với một số chất vô cơ hoặc hữu cơ tạo ra hợp chất phức, chẳng hạn tạo ra axit hexaflorogermanic H_2GeF_6 :



và muối $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ có $T_{nc} = 730^\circ\text{C}$ và $T_s = 835^\circ\text{C}$.

với chì cũng có những hợp chất tương tự:



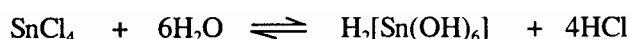
• Trong dung dịch nước các tetrahalogenua đều bị thủy phân mạnh.

(7) Trong tất cả các tetrahalogenua MX_4 thì quan trọng nhất là SnCl_4 , có nhiều ứng dụng trong thực tế như dùng làm chất cảm màu trong công nghiệp nhuộm vải, làm chất xúc tác trong nhiều phản ứng hóa hữu cơ...

• SnCl_4 được điều chế bằng cách cho Sn nóng chảy trong luồng khí clo khô; trong công nghiệp còn được điều chế bằng cách thu hồi thiếc từ vỏ đồ hộp ; khi chế hóa vỏ đồ hộp (sắt tráng thiếc) ở 550°C khí clo khô không phản ứng với sắt, nhưng lớp thiếc mỏng phản ứng với chì tạo ra Sn_4 .

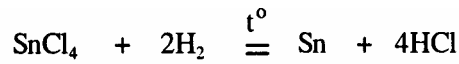
• SnCl_4 khan là chất lỏng không màu, bốc khói mạnh trong không khí ẩm do bị thủy phân bởi hơi ẩm trong không khí .

Trong dung dịch nước bị thủy phân mạnh tạo thành axit :



• SnCl_4 tan trong một số dung môi không cực như CS_2 và đồng thời SnCl_4 lại là dung môi tốt để hòa tan một số chất không điện ly như I_2 , P, S ...

• Khi đun nóng, SnCl_4 bị H_2 khử đến Sn kim loại:



- Có khả năng kết hợp với nhiều chất như HCl:

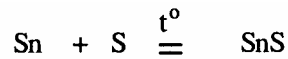


$\text{H}_2[\text{SnO}_6]$ là một axit mạnh, kết tinh ở dạng hexahidrat $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ không màu, nóng chảy ở $19,2^\circ\text{C}$.

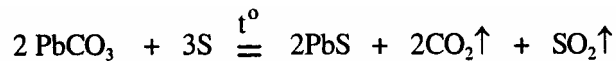
Cũng kết hợp với nhiều chất có cặp electron " cho" như NH_3 , PCl_5 , PH_3 , POCl_3 ...

5.10. Sunfua của gecmani, thiếc, chì

(1) các monosunfua (MS) và disunfua (MS_2) của các nguyên tố gecmani, thiếc, chì có thể được điều chế trực tiếp từ các nguyên tố (trừ PbS) hoặc bằng cách cho H_2S tác dụng với dung dịch muối tương ứng; chẳng hạn :



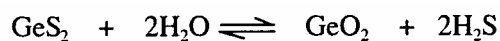
- PbS cũng có thể điều chế bằng cách nung đến 300°C một hỗn hợp gồm PbCO_3 và S bột :



(2) Các sunfua trên đều là chất rắn có màu khác nhau :

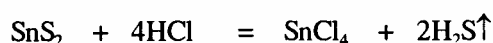
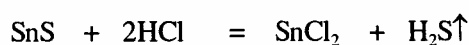
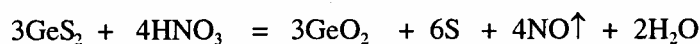
	GeS	SnS	PbS	GeS ₂	SnS ₂	PbS ₂
Màu sắc	đỏ nâu	nâu	đen	trắng	vàng	đỏ hung
Tích số tan (25°C)	$3 \cdot 10^{-35}$	$1 \cdot 10^{-25}$	$2.5 \cdot 10^{-27}$	-	-	-

- Không tan trong nước và trong dung dịch axit loãng trừ GeS, có tan một ít và bị thủy phân:

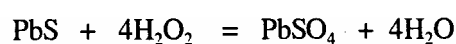


còn PbS_2 tự phân hủy ngay cả ở nhiệt độ thường, dưới tác dụng của HCl đặc giải phóng ra H_2S_2 nên PbS_2 được xem như là dẫn xuất của H_2S_2 với chì hóa trị II.

- Tan trong HNO_3 và trong HCl đậm đặc :

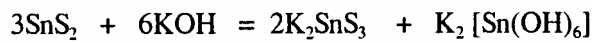


- PbS bị H_2O_2 oxi hóa tạo thành PbSO_4 màu trắng.



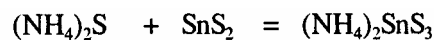
phản ứng dùng để phục hồi lại các bức tranh cổ vẽ bằng bột trắng chì $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$ để lâu ngày đã ngả màu đen vì muối chì đã bị H_2S trong khí quyển phản ứng tạo ra PbS .

- SnS_2 tan trong dung dịch kiềm tạo ra thioanat và stanat $[\text{Sn(OH)}_6]_2^-$:

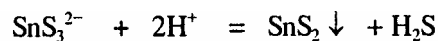


• Một tính chất quan trọng của sunfua và đisunfua của các nguyên tố trên là sự khác nhau về khả năng phản ứng với $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

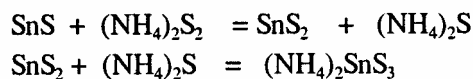
các monosunfua không tác dụng với $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Còn các đisunfua MS_2 lại dễ tan trong dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tạo thành muối thio của axit thioestaníc H_2SnO_3 Và axit thiogecmanic H_2GeO_3 :



Vì các axit theo nêu trên đều không bền nên khi cho các muối thio tác dụng với axit sẽ tạo ra các đisunfua và H_2S :



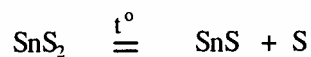
• Mặt khác, SnS và GeS bị amoni polisunfua oxi hóa thành SnS_2 và GeS_2 (vì có dư S) rồi sau đó SnS_2 và GeS_2 tan trong amoni sunfua, cho nên SnS và GeS tan được trong amoni polisunfua. Trái với SnS và GeS , PbS không tan trong $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$:



dựa vào tính chất đó người ta đã tách GeS và SnS ra khỏi PbS .

• Trong số các sunfua trên thì SnS có công dụng thực tế. Bột SnS_2 được gọi là "vàng giả" được dùng để pha vào sơn mạ vàng.

"Vàng giả" là những vảy vàng trong suốt, lấp lánh màu và mềm như than chì. Khi đun nóng biến thành màu đỏ thẫm, khi làm lạnh trở lại màu vàng ban đầu, khi đun nóng rất mạnh bị phân huỷ thành SnS và S :

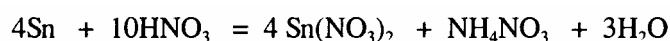


"Vàng giả" được điều chế bằng cách đun nóng dần đến khoảng 300°C một hỗn hợp gồm hỗn hống Sn - Hg với lưu huỳnh hoa và NH_4Cl .

5.11. Một số muối khác của thiếc và chì

Người ta đã điều chế được nhiều muối chứa oxi của gecmani, thiếc, chì, trong đó có thiếc ứng dụng quan trọng là muối Pb(II) .

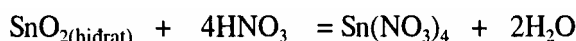
(1) $\text{Sn(NO}_3)_2$ được điều chế bằng cách cho Sn hạt tan trong dung dịch HNO_3 rất loãng không có khí thoát ra), sản phẩm thu được còn có cả Sn(IV) nitrat:



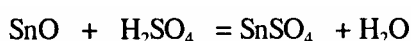
Dạng tinh khiết được điều chế bằng cách cho SnO tan trong dung dịch HNO₃ 30% làm lạnh ở nhiệt độ thấp - 20⁰C, tinh thể thu được có thành phần Sn(NO₃)₂.2H₂O.

- Dễ bị phân hủy, dạng muối bazơ Sn₂O(NO₃)₂ bền hơn so với dạng khan, đun nóng đến 100⁰C mới bị phân hủy.

(2) Sn(NO₃)₄ được điều chế bằng cách cho dạng hydrat SnO₂ tan trong dung dịch HNO₃ đặc :



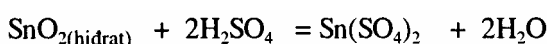
(3) SnSO₄ được điều chế bằng cách cho Sn hạt hoặc SnO tan trong H₂SO₄ loãng:



- SnSO₄ là những tinh thể hình kim không màu, tan trong nước, bền hơn so với thiếc(II) nitrat. Dung dịch thiếc(II) sunfat dễ tách ra kết tủa dạng muối bazơ (SnOH)₂SO₄

- SnSO₄ được dùng trong mạ điện (phủ thiếc lên kim loại khác).

(4) Sn(SO₄)₂ được điều chế bằng cách cho dạng hydrat SnO₂ tan trong dung dịch axit sunfuric :

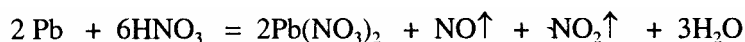


hoặc cho từng lượng nhỏ dung dịch H₂SO₄ 50% Vào thiếc(IV) clorua, sau đó làm bay hơi hỗn hợp .

- Thiếc (IV) sunfat kết tinh ở dạng Sn(SO₄)₂.2H₂O là những tinh thể nhỏ , tan trong nước đã axit hóa, có tác dụng hút ẩm.

(5) Các muối tan của chì) như nitrat hoặc axetat được điều chế bằng cách cho "litac", hiđroxit hoặc muối cacbonat của chì (II) tác dụng với axit loãng tương ứng; còn các muối không tan của chì (II) được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion trong dung dịch.

(6) Pb(NO₃)₂ dạng tinh khiết có thể được điều chế bằng cách cho chì hạt tan trong dung dịch axit nước 65% :

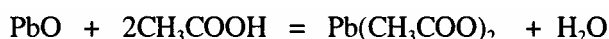


- Pb(NO₃)₂ là những tinh thể trắng hoặc không màu , dễ tan trong nước, trong nước nóng tan nhiều hơn, không tan trong rượu; khi nung nóng bị phân hủy tạo ra PbO :



- Chì(II) nitrat được dùng chủ yếu làm nguyên liệu để điều chế các hợp chất khác của chì(II).

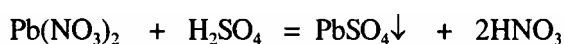
(7) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (tức đường chì) được điều chế bằng cách hòa tan chì(II) oxit trong axit axetic 50% :



• Kết tinh ở dạng dihidrat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, là những tinh thể không màu trong suốt, nhanh chóng lên hoa khi để ngoài không khí. Trong chân không mất nước kết tinh ở 40°C . Nóng chảy trong nước kết tinh ở 75°C , nếu tiếp tục đun nóng sẽ chuyển thành chất bột màu trắng, nóng chảy ở 280°C . $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ là Chất dễ tan trong nước và rất độc !

• Chì(II) axetat được dùng trong ngành nhuộm và trong y học.

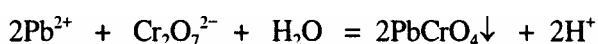
(8) PbSO_4 được điều chế bằng cách cho chì(II) nitrat tác dụng với axit sunfuric 15% :



• PbSO_4 là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở 1100°C , khó tan trong nước (tích số tan $T_t = 1,6 \cdot 10^{-8}$). Tan trong dung dịch kiềm tạo ra plombit, và trong dung dịch amoniac của amoni axetat.

• Trọng hóa phân tích người ta đã dựa vào độ tan bé của PbSO_4 để tìm ra chì và định phân chì.

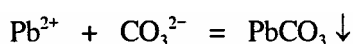
(9) PbCrO_4 được điều chế bằng cách cho chì(II) axetat tác dụng với dung dịch natri đicromat :



• Khi vừa mới kết tủa là chất bột màu vàng chanh, còn ở trạng thái tinh thể có màu đỏ hoặc nâu thẫm, nóng chảy ở 840°C chuyển thành chất lỏng màu nâu thẫm.

• PbCrO_4 rất khó tan trong nước (tích số tan $T_t : 1,8 \cdot 10^{-14}$) nhưng lại dễ tan hơn trong dung dịch HNO_3 và cả trong dung dịch kiềm. Do khả năng hòa tan bé nên được dùng để định phân chì. Chì (II) cromat được dùng làm sơn vô cơ màu vàng (vàng cromat).

(10) PbCO_3 được điều chế bằng cách cho muối chì trung tính như $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hay $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tác dụng với dung dịch natri cacbonat nguội và dư:



hoặc cho $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tác dụng với dung dịch natri hidrocacbonat:



• Chì(II) cacbonat là chất bột màu trắng , khi đun sôi với nước mất dần CO_2 chuyển thành muối bazơ.

Rất ít tan trong nước(tích số tan $T_t = 1 \cdot 10^{-13}$), tan trong dung dịch HNO_3 ,

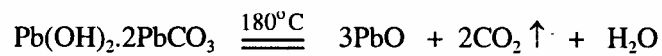
trong dung dịch axit CH_3COOH và cả trong dung dịch kiềm. Ở 300°C phân hủy thành PbO và CO_2 :



• Khi cho dung dịch muối chì (II) tác dụng với Na_2CO_3 trong kiềm dư tạo ra cacbonat bazơ:



Chì(II) cacbonat bazơ là chất bột màu trắng, không tan trong nước và trong lợm, tan trong dung dịch axit nước, axit axetic loãng và trong các dung dịch NaOH , KOH . Khi đun nóng đến nhiệt độ cao hơn 180°C thì bị phân hủy thành PbO :



• Chì(II) cacbonat bazơ được dùng làm sơn dầu màu trắng nên được gọi là " trắng chì ".

CHƯƠNG 6

ĐẠI CƯƠNG VỀ NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

6.1. Vị trí các kim loại chuyển tiếp trong bảng tuần hoàn

Trong bảng tuần hoàn mỗi chu kỳ đều được bắt đầu từ việc điền electron vào obitan ns (n là số thứ tự chu kỳ) và sau đó các electron kế tiếp sẽ điền vào các obitan tiếp theo.

(1) ở chu kỳ thứ tư, sau hai nguyên tố kim ($4s^1$) và canxi ($4s_2$), các electron bắt đầu được xếp vào các obitan $3d$. Vì năm obitan $3d$ có tối đa là 10 electron nên có 10 nguyên tố họ d xuất hiện trong chu kỳ thứ tư, đó là các nguyên tố :

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

• Những nguyên tố này được gọi là các *nguyên tố (hay kim loại) chuyển tiếp dãy thứ nhất*.

(2) Cũng tương tự vậy, trong chu kỳ thứ năm, sau hai nguyên tố rubiđi ($5s^1$) và stronti ($5s_2$), các electron tiếp tục xếp vào các obitan $4d$, hình thành 10 nguyên tố họ d là các nguyên tố :

Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

• Những nguyên tố này được gọi là các *nguyên tố (hay kim loại) chuyển tiếp dãy thứ hai*.

(3) Trong chu kỳ thứ sáu, sau khi electron xếp vào obitan $6s$ ở xezi ($6s^1$) và bari ($6s^2$) và một electron xếp vào obitan $5d$ ở lantan, thì các electron lần lượt xếp vào 7 obitan $4f$ nên xuất hiện 14 nguyên tố từ ô 58 (Ce) đến ô 71 (Lu).

• Vì không ứng với nguyên tố nào trong các chu kỳ trên, nên 14 nguyên tố này được xếp chung cùng một ô với nguyên tố lantan, nên gọi là các *nguyên tố họ lantan hay lantanoit* (thường gọi là nguyên tố đất hiếm). Đó là các nguyên tố:

Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

• Sau 14 nguyên tố họ lantanoit, các electron lại tiếp tục xếp vào các obitan $5d$ hình thành 10 nguyên tố họ d là các nguyên tố :

La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

được gọi là các *nguyên tố (kim loại) chuyển tiếp dãy thứ ba*.

(4) Ở chu kỳ thứ bảy, bắt đầu hai nguyên tố franxi và mới có cấu hình $7s^1$ và $7s^2$, sau đó là nguyên tố actini với cấu hình $7s_26d^1$, các electron tiếp theo xếp vào các obitan $5f$ (hoặc $6d$) hình thành 14 nguyên tố xếp vào cùng một ô với actini nên được gọi là các *nguyên tố họ actinoit*, đó là các nguyên tố:

Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

• Sau các actinoit , người ta chỉ mới biết được hai nguyên tố họ d ở chu kỳ thứ bảy là nguyên tố có số thứ tự 104 là rợzefođi Rf (còn có tên là kursatovi Ku) và nguyên tố có số thứ tự 105 là hani Ha (còn có tên là ninxbori N_s).

Như vậy các nguyên tố chuyển tiếp ở các chu kỳ dài và được chia thành ba nhóm lớn :

- a) Nhóm nguyên tố chuyển tiếp chính (họ d)
- b) Nhóm lantanoit (họ f)
- c) Nhóm actinoit (họ f).

Các nguyên tố chuyển tiếp (họ d) được nêu tóm tắt ở bảng 29.

Bảng 29. Các nguyên tố chuyển tiếp họ d trong bảng tuần hoàn

3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B		
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 CO	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Li	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Ha	[106]	[107]	[108]	[109]			

(5) Cũng cần phải nói thêm rằng, nếu xuất phát từ định nghĩa "nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố có lớp Vỏ d (hoặc f) được điền một phần ở trạng thái cơ bản là cả những nguyên khó lớp vỏ d hoặc f được điền một phim trong các hợp chất" thì điều đó có nghĩa là các kim loại Cu, Ag, Au vẫn là các kim loại chuyển tiếp, mặc dù có lớp vỏ $(n - 1)d$ đã hoàn chỉnh với 10 electron, nhưng, ion Cu(II) có cấu hình $3d^9$, ion Ag(II) có cấu hình $4d^9$ và con Au(III) có cấu hình $5d^8$; còn các kim loại Zn, Cd, Hg không phải là các kim loại chuyển tiếp, vì các nguyên tố này đều có cấu hình $(n - 1)d^{10} ns^2$ giống như các nguyên tố tiếp theo, hơn nữa chúng lại không tạo nên những hợp chất có lớp vỏ $(n - 1)d$ bị ion hóa, ví dụ, ở trạng thái cơ bản kẽm có cấu hình $3d^{10}4s_2$ và con Zn^{2+} duy nhất có cấu hình $3d^{10}$ giống như con Ga^{3+} đứng sau kẽm. như vậy, có tất cả 57 nguyên tố chuyển tiếp (kể cả nguyên tố 104 và 105).

6.2. Đặc điểm cấu tạo nguyên tử các kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất

(1)

Như trên đã nêu các kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất gồm các nguyên tố từ ô 21 (Sc) đến ô 30 (Zn), nguyên tử của các nguyên tố này có một số đặc điểm như đã nêu ở bảng 30.

- Về cấu hình electron, trừ một vài ngoại lệ, các nguyên tố còn lại đều có cấu hình electron ngoài cùng của nguyên tử đều là $4s^2$, do đó các nguyên tố này đều là kim loại, và chính vì vậy biến thiên tính chất của các nguyên tố họ d theo chiều tăng của số Z không rõ rệt như trong các nguyên tố s và p .

(2) Về kích thước nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp dãy thứ nhất (và cả các dãy khác) thì sự biến đổi của bán kính nguyên tử và con không đơn giản như các nguyên tố không chuyển tiếp, nghĩa là không biến đổi một chiều mà còn biến đổi ít hơn so với các nguyên tố

Bảng 30. Một số đặc điểm nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp dãy thứ nhất

Nguyên tố	Cấu hình electron	Nguyên tử khối	Bán kính nguyên tử (Å)	Thế ion hóa thứ nhất (eV)	Độ âm điện (I)	Thế tiêu chuẩn
Sc	$3d^1 4s^2$	44,956	1,61	6,56	1,3	-2,08
Ti	$3d^2 4s^2$	47,900	1,45	6,83	1,5	-1,63
V	$3d^3 4s^2$	50,942	1,36	6,74	1,6	-1,18
Cr	$3d^4 4s^2$	51,996	1,28	6,764	1,6	-0,74
Mn	$3d^5 4s^2$	54,938	1,31	7,432	1,5	-1,18
Fe	$3d^6 4s^2$	55,847	1,27	7,90	1,8	-0,44
Co	$3d^7 4s^2$	58,933	1,25	7,86	1,8	-0,277
Ni	$3d^8 4s^2$	58,700	1,24	7,633	1,8	-0,25
Cu	$3d^{10} 4s^1$	63,546	1,28	7,724	1,9	-0,337

(2) Các trị Số bán kính nguyên tử đã trình bày ở trên ứng với mạng lười có số phối trí 12 thông thường nhất đối với kim loại (bán kính kim loại). Khi chuyển sang các số phối trí 8: 6: và 4 các bán kính nguyên tử giảm xuống bằng cách nhân các trị số đó với 0,97; 0,96; 0,88.

⁽³⁾ Thế tiêu chuẩn trình bày trong bảng ứng với quá trình $M^{2+} + 2e \rightleftharpoons M^0$; riêng trường hợp Sc và Cr ứng với quá trình $M^{3+} + 3e \rightleftharpoons M^0$.

không chuyển tiếp. Nguyên nhân là trong các nguyên tố chuyển tiếp, electron

được thêm dần vào các obitan d, những obitan này chắn mạnh điện tích hạt nhân bởi các electron ns làm cho kích thước của nguyên tử không biến đổi bao nhiêu.

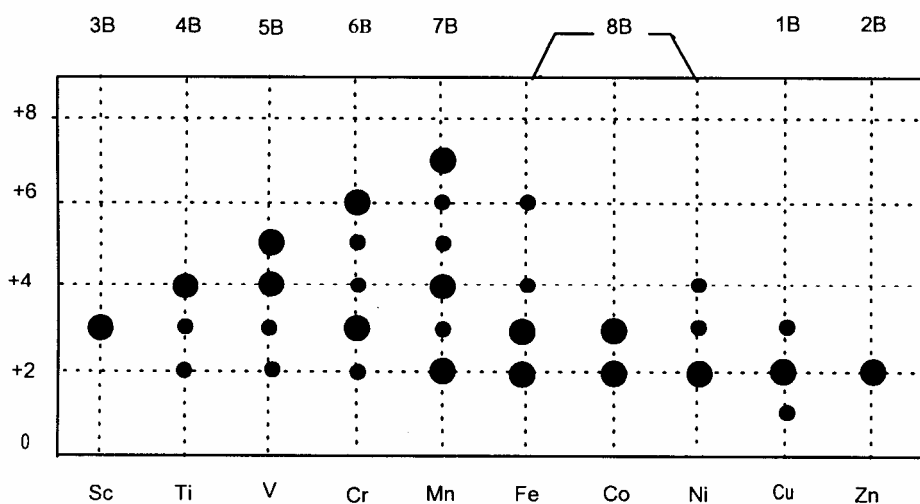
(3) Về năng lượng ion hóa cũng biến đổi ít hơn so với các nguyên tố không chuyển tiếp, nguyên nhân cũng như trong trường hợp trên, là khi số lớp electron của nguyên tử không đổi, ảnh hưởng của sự tăng điện tích được bù lại bởi mức độ chắn của các electron được điền vào các lớp trong.

(4) Mức oxi hóa của các nguyên tố này được trình bày ở hình 47, trong đó mức oxi hóa thường gặp nhất và quan trọng nhất được ghi bằng vòng tròn lớn.

Nhìn chung, ta thấy mức oxi hóa của các nguyên tố này thay đổi trong khoảng từ +1 ở Cu và +7 ở Mn, trong đó phổ biến nhất đối với tất cả các nguyên tố là mức +2 và +3, ngoại lệ không có mức +2 ở Sc và +3 ở Zn. Mỗi mức oxi hóa ứng với một cấu hình electron nhất định chẳng hạn với crom có cấu hình :

- $3d^5 4s^1$	ứng với mức oxi hóa	0
- $3d^4$	-	+ 2
- $3d^3$	-	+ 3
- $3d^2$	-	+ 4
- $3d^1$	-	+ 5
- $3d^0$	-	+ 6

• Từ cấu hình electron, chúng ta thấy rằng những nguyên tố chuyển tiếp mà các obitan chưa hoặc đã xếp đủ một nửa số electron sẽ có số oxi hóa lớn nhất trùng với số thứ tự của nhóm tương ứng; còn với những nguyên tố mà các obitan d gần được hoàn chỉnh (nghĩa là đã xếp quá



Hình 47 . Mức oxi hóa của các nguyên tố chuyển tiếp nhóm thứ nhất
(vòng tròn lớn là trạng thái oxi hóa thường gặp).

5 electron) thì hầu như không có khuynh hướng tạo nên hợp chất ứng với mức oxi hóa cao.

Chính vì vậy, ta hiểu được tại sao sắt, coban, niken không có mức oxi hóa +8, còn Zn chỉ có mức oxi hóa duy nhất là +2.

• Mức *oxi hóa* +2 thường gặp trong các hợp chất nhị tố và thường là hợp chất ion, chẳng hạn các oxit MO đều có tính bazơ. Các ion hydrat hóa $[M(H_2O)_6]_2^+$ đều được biết trong dung dịch cũng như ở trạng thái tinh thể (trừ ion Ti^{2+}). các ion V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} dễ bị oxi hóa bởi không khí trong dung dịch axit. Màu sắc của các con hydrat đó được đưa ra ở bảng 31 .

Có thể thu được các ion hydrat hóa này khi hòa tan kim loại, oxit, muối cacbonat.v.v..của các kim loại tương ứng trong axit cũng như khi điện phân các muối M^{3+} .

Những muối hydrat hóa mà anion không có khả năng tạo phức thì thường chứa các ion $[M(H_2O)_6]_2^+$. Chẳng hạn như



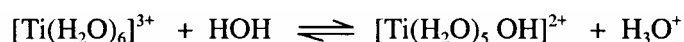
Khi thêm kiềm vào dung dịch muối M_2^+ sẽ tạo thành hidroxit , có trường hợp có thể tạo ra dạng tinh thể như $Fe(OH)_2$ $Ni(OH)_2$ có cấu trúc tinh thể dạng $Mg(OH)_2$.

Khi thêm HCO_3^- sẽ tạo ra kết tủa cacbonat của mangan, sắt, coban, niken và đồng.

• Với mức *oxi hóa* +3 cũng là mức đặc trưng cho các nguyên tố đang xét. Riêng với Cu chỉ mới biết được một ít hợp chất của $Cu(III)$ và thường là không bền với tác dụng của nước. Các florua MF_3 , các oxit M_2O_3 thường là hợp chất ion , còn các hợp chất khác như các clorua, bromua, sunfua... có đặc tính cộng hoá trị đáng kể.

Các nguyên tố từ Ti đến Co tạo thành ion hydrat hóa tám mặt $[M(H_2O)_6]^{3+}$, màu sắc của các ion này dẫn ra ở bảng 31 .

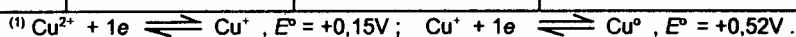
Trong dung dịch nước các ion đó dễ bị thủy phân , thí dụ:



Các loại phèn như $Cs.Ti(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $K.V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Cũng chứa các ion hexahidrat của các kim loại đó.

Bảng 31. Thế tiêu chuẩn (V) và màu sắc của con hydrat hóa $[M(H_2O)_6]_2^+$ và $[M(H_2O)_6]^{3+}$

Nguyên tố	E° (V)		Màu của $[M(H_2O)_6]^{2+}$	Màu của $[M(H_2O)_6]^{3+}$
	$M^{3+} + 1e \rightleftharpoons M^{2+}$	$M^{3+} + 3e \rightleftharpoons M^{\circ}$		
Se	-	- 2,08	-	-
Ti	- 0,37	-	-	tím
V	- 0,255	-	tím	xanh
Cr	- 0,41	- 0,74	xanh da trời	tím
Mn	+ 1,51	-	hồng nhạt	nâu
Fe	+ 0,77	- 0,036	lục nhạt	đỏ nhạt
Co	+ 1,84	+ 0,33	hồng	xanh da trời
Ni	-	-	lục	-
Cu ⁽¹⁾	-	-	xanh lục nhạt	-
Zn	-	-	-	-



6.3. Tính chất lý - hóa học của các kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất

Tính chất lý - hóa học cụ thể của các kim loại và các hợp chất của chúng được trình bày cụ thể trong các chương sau, ở đây chỉ nêu một số nhận xét chung.

(1) Tất cả đều là những kim loại , óng ánh, một số có màu, như coban có màu lam nhạt, đồng có màu đỏ nhạt.

- Điều là những chất rắn có độ cứng cao (trừ Cu); khối lượng riêng lớn; dẫn điện dẫn nhiệt tốt; khó nóng chảy và khó bay hơi.

Một số tính chất nêu trên được trình bày ở các bảng 2; 3; 4; 5; 6 ở chương 1.

(2) Trừ Sê và Zn , các nguyên tố còn lại đều đa hoá trị, tạo ra các hợp chất đều có màu.

- Trừ mangan và sắt rất dễ tham gia phản ứng, các kim loại còn lại ở nhiệt độ phòng ít có khả năng phản ứng , đều bền với sự ăn mòn. Khi đốt nóng đều phản ứng với oxi, halngen, lưu huỳnh và các phi kim khác.

- Điều phản ứng mạnh với các dung dịch axit như HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ ở các nồng độ và nhiệt độ khác nhau. Các phản ứng với các đơn chất và hợp chất được trình bày cụ thể trong các chương sau.

(3) Một trong những tính chất quan trọng của các nguyên tố chuyển tiếp là *tính thuận từ*.

Như đã biết, dựa vào tác dụng của từ trường, các chất được chia ra làm hai nhóm là các *chất thuận từ* và các *chất nghịch từ* (hay phản từ). Những ion, nguyên tử, hay phân tử bất kỳ có một số electron chưa ghép đôi (có số lẻ electron) đều gây nên tính thuận từ, vì ít ra có một electron trong số đó có từ trường chưa khép kín , bất kỳ vật liệu nào có chứa các tiểu phân đó đều bị từ

trường hút. Ngược lại, các chất không có electron độc thân (tức có số chẵn electron) - trừ một số ngoại lệ - đều là chất nghịch từ.

• Việc nghiên cứu từ tính của các chất là phương pháp hiệu nghiệm để phát hiện số electron không ghép đôi trong các nguyên tố hóa học và trong các hợp chất của chúng. Đơn vị dùng để nghiên cứu từ tính của nguyên tử, ton và phân tử là manheton Bom (μ_B) và giả sử mômen từ hoàn toàn gây ra bởi n electron không ghép đôi của nguyên tử hay ion sẽ được tính theo phương trình:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (1)$$

(trong đó S là số tổng cộng của tất cả các electron không ghép đôi).

Mômen từ của nguyên tử và ion có từ một đến năm electron không ghép đôi tính theo phương trình (1) được nêu ở bảng 32 .

Để minh họa chúng ta lấy dẫn chứng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Và $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ để làm dẫn chứng.

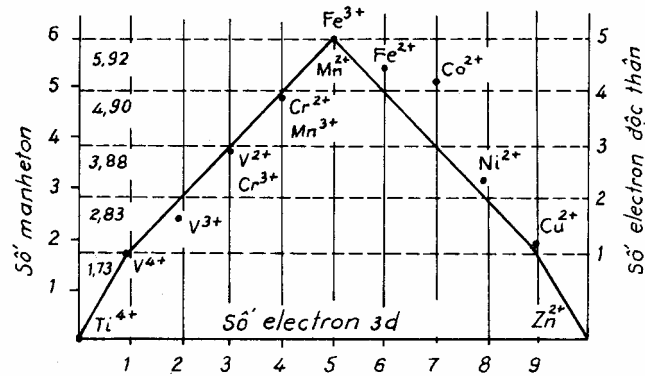
Từ thực nghiệm , mômen từ đo được của $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ là $1,95 \mu_B$ gần với trị số lý thuyết ($1,73\mu_B$); và của $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ là $5,86 \mu_B$ Cũng gần tương ứng với trị số lý thuyết ($5,92 \mu_B$). Từ những kết quả đó , có thể kết luận rằng trong phân tử $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Có Chứa ion Cu_2^+ ứng với cấu hình $[\text{Ar}].3d^9$ với một electron không ghép đôi.

Bảng 32. Mômen từ của nguyên tử và ion tính theo phương trình(1)

số electron không ghép	1	2	3	4	5
S	1/2	1	3/2	2	5/2
Mômen từ (μ , μ_B)	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

Cũng tương tự , trong phân tử $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Có mặt của ion Mn_2^+ ứng với cấu hình $[\text{Ar}].3d^5$ với 5 electron độc thân.

• Trên hình 48 so sánh giá trị mômen từ tính theo lý thuyết (đường nét liền) và giá trị thực nghiệm (các chấm đen) đối với các con kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất. Sự chênh lệch giữa trị số thực nghiệm và trị số lý thuyết như đã nêu trong hình 48, đã được giải thích bằng cách cho rằng có lẽ là do ảnh hưởng của các mômen từ gây ra bởi sự chuyển động obitan của electron.



Hình 48. Momen từ của các ion kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất..

• Nói tóm lại, nguyên tử và ion các nguyên tố họ *d* đều có tính thuận từ và đặc biệt ba nguyên tố Fe, Co, Ni và hợp chất của chúng - ở ngay nhiệt độ thường - lại có tính thuận từ đặc biệt mạnh, nên được gọi là các *chất sắt từ*. Tính chất này gây ra do các nguyên tử hay ion thuận từ ở rất gần nhau, xuất hiện tác dụng hợp lực với nhau làm cho tính thuận từ trở nên rất mạnh. Không những bị nam châm hút, mà các chất sắt từ dưới tác dụng của dòng điện - lại trở thành nam châm.

Những chất có tính sắt từ không nhiều lắm mà lại còn phụ thuộc vào nhiệt độ, chẳng hạn Gd có tính sắt từ dưới 16°C ; còn Fe (760°C), Co (1075°C), Ni (362°C), trên nhiệt độ đó - tính sắt từ sẽ mất.

6.4. Nhận xét chung các nguyên tố dãy chuyển tiếp thứ hai và thứ ba

Dãy chuyển tiếp thứ hai và thứ ba gồm những nguyên tố thuộc chu kỳ 5 và 6 tương ứng. Các nguyên tố này có một số đặc điểm khác với các nguyên tố dãy chuyển tiếp thứ nhất (bảng 33).

Bảng 33. Một số đặc điểm nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp dãy 2 và 3

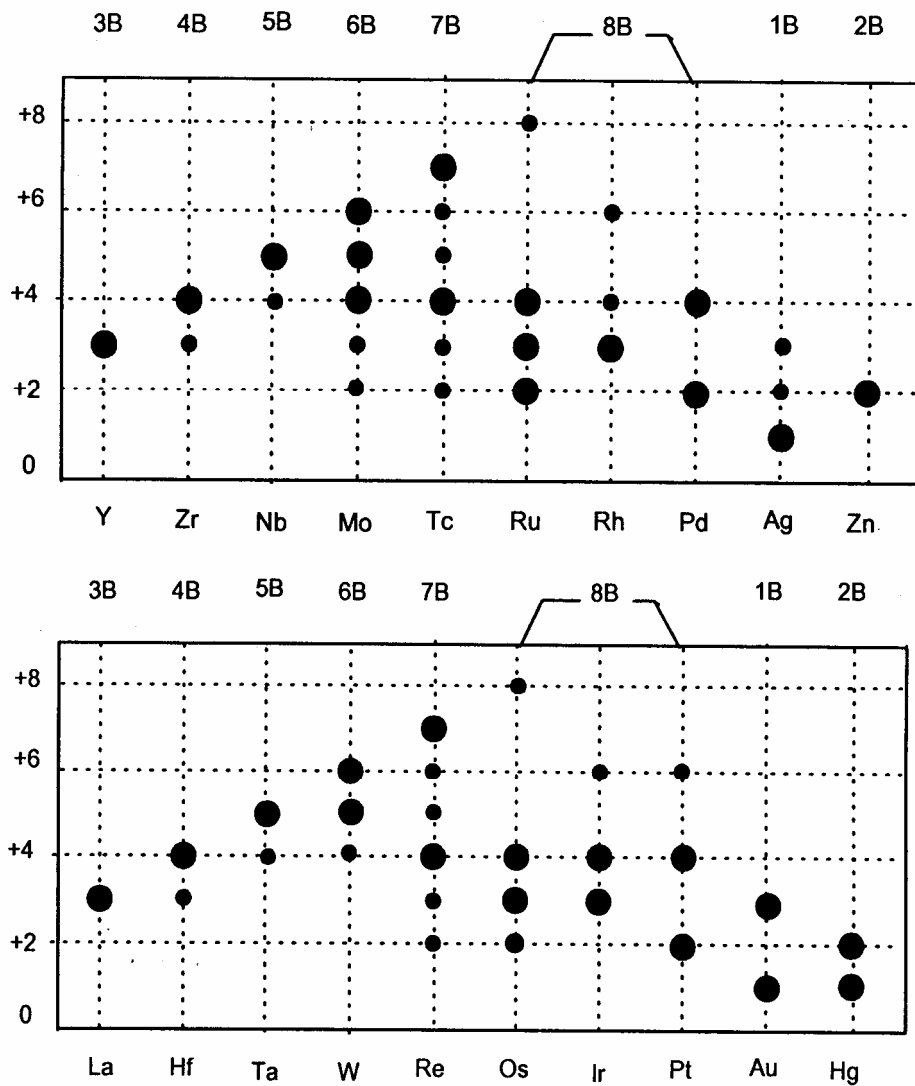
Nguyên tố	Cấu hình electron	Nguyên tử khối	Bán kính nguyên tử ⁽¹⁾ (Å)	Năng lượng ion hóa 1 (eV)	Độ âm điện ⁽²⁾
Y	$4d^1 5s^2$	88,905	1,81	6,38	1,2
Zr	$4d^2 5s^2$	91,220	1,60	6,835	1,4
Nb	$4d^4 5s^1$	92,906	1,47	6,88	1,6
Mo	$4d^5 5s^1$	95,94	1,40	7,131	1,8
Tc	$4d^5 5s^2$	(99)	(1,36)	7,23	1,9
Ru	$4d^7 5s^1$	101,07	1,32	7,36	2,2
Rh	$4d^8 5s^1$	102,905	1,34	7,46	2,2
Pd	$4d^{10} 5s^0$	106,4	1,37	8,33	2,2
Ag	$4d^{10} 5s^1$	107,870	1,44	7,574	1,9
Cd	$4d^{10} 5s^2$	112,4	1,49	8,998	1,7
La	$5d^1 6s^2$	138,91	1,86	5,614	1,1
Hf	$5d^2 6s^2$	178,49	1,59	5,5	1,3
Ta	$5d^3 6s^2$	180,948	1,46	7,7	1,5
W	$5d^4 6s^2$	183,85	1,41	7,98	1,7
Re	$5d^5 6s^2$	186,2	1,37	7,87	1,9
Os	$5d^6 6s^2$	190,2	1,34	8,7	2,2
Ir	$5d^7 6s^2$	192,2	1,35	9,2	2,2
Pt	$5d^9 6s^1$	195,09	1,38	8,96	2,2
Au	$5d^{10} 6s^1$	196,967	1,44	9,223	2,4
Hg	$5d^{10} 6s^2$	200,59	1,55	10,434	1,9

⁽¹⁾ Ứng với mạng lưới có số phối trí 12.

⁽²⁾ Độ âm điện theo Pauling.

(1) *Bán kính* của các kim loại đều lớn hơn so với bán kính nguyên tử của các kim loại dãy chuyển tiếp thứ nhất. Tuy nhiên, bán kính của các nguyên tố dãy thứ ba khác nhau không nhiều so với bán kính của các nguyên tố dãy thứ hai cùng nhóm, mặc dù số lớp electron tăng lên, điều đó đã được giải thích là do hiện tượng co lantanit.

(2) Khác với các nguyên tố dãy một không tạo ra mức oxi hóa +8; còn các nguyên tố chuyển tiếp dãy 2 và dãy 3 có *số oxi hóa* thay đổi từ +1 đến +8 như đã nêu trong hình 49.



Hình 49 . Mức oxi hóa của các nguyên tố chuyển tiếp thứ hai và thứ ba (vòng tròn lớn hơn là mức oxi hóa thường gặp).

Các hợp chất ứng với bậc oxi hóa cao lại bền hơn nhiều so với dãy chuyển tiếp thứ nhất.

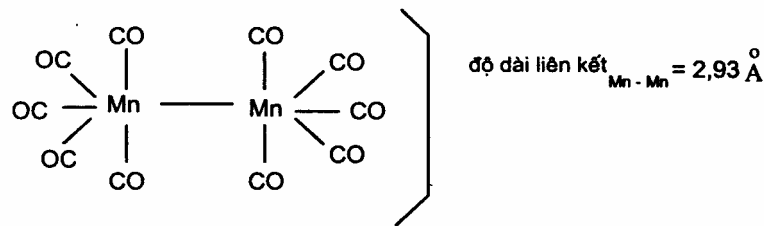
Chẳng hạn, W, Re, Ru, Pt có khả năng tạo ra các hợp chất như WCl_6 , ReF_7 , RuO_4 , PtF_6 ; trong khi đó những hợp chất tương tự không hình thành ở các nguyên tố chuyển tiếp dãy thứ nhất.

(3) Đều là những chất rắn có nhiệt độ nóng chảy cao, nhất là W ($T_{nc} = 3410^{\circ}C$) và Re ($T_{nc} = 3170^{\circ}C$). Một số tính chất khác như độ cứng, khối lượng riêng, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, độ dẫn điện dẫn nhiệt đã được trình bày ở chương 1 (các bảng 3; 4; 5; 6).

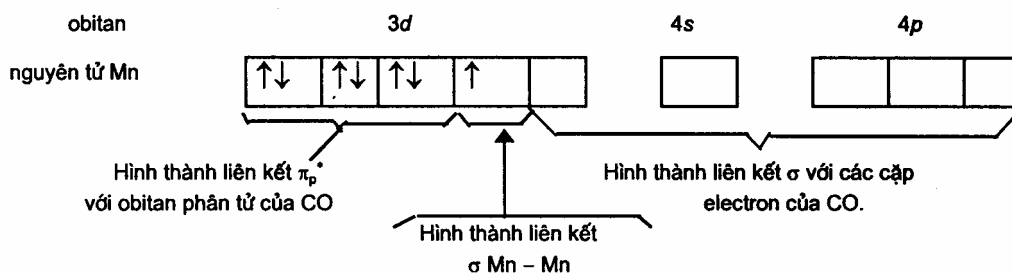
(4) So sánh thế ion hóa và độ âm điện cho ta thấy tính khử của các kim loại thuộc hai dãy này thay đổi không nhiều so với các nguyên tố chuyển tiếp dãy thứ nhất trong cùng nhóm.

(5) Đặc biệt các nguyên tố thuộc dãy hai và dãy ba tạo ra claste nhiều hơn so với các nguyên tố dãy thứ nhất.

Claste là hợp chất mà trong đó có tồn tại liên kết hóa học giữa các nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp họ d. Ví dụ hợp chất cacbonyl hai nhân dạng claste của mangan $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$:



Trong cacbonyl hai nhân trên có liên kết σ tạo ra trực tiếp giữa 2 nguyên tử Mn do hai electron chưa ghép đôi của hai nguyên tử mangan:

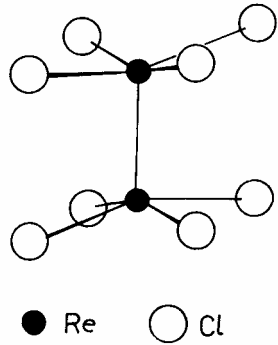


• Người ta đã biết được khá nhiều claste và chia ra làm hai nhóm :

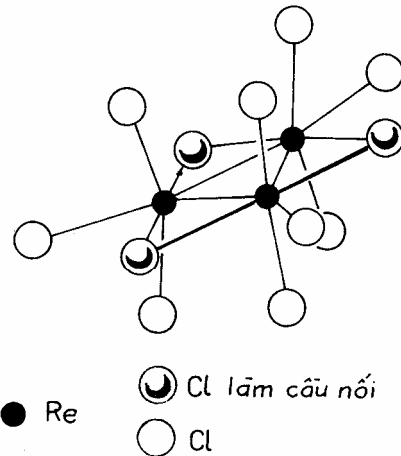
- a) Các halogenua thấp và một số oxit.
- b) Các cacbonyl đa nhân

(6) Nhóm thứ nhất chủ yếu tạo ra bởi các kim loại Tc và Re , Mo và W, Nb và Ta. Những claste hai nhân đã được nghiên cứu kỹ là $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$, $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ cũng như $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$. Dự kiện thực nghiệm cũng đã thiết lập được rằng trong ion $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (hình 50) có độ dài liên kết Re-Re là 2,24 Å bé hơn 0,5 Å so với liên kết Re - Re trong tinh thể kim loại mạng lục phương (bán kính kim loại của Re bằng 1,37 Å). Khoảng cách ngắn hơn đó đã được giải thích là do sự tạo thành liên kết bốn Re - Re trong đó có một liên kết σ , 2 liên kết π và một liên kết δ .

• Claste ba nhân như polime ReCl_4 gồm các mảnh $\text{Re}_3\text{Cl}_2^{3-}$ như đã nêu trong hình 51 .Trong hợp chất này có khoảng cách $d(\text{Re Re}) = 243 - 250 \text{ \AA}$ bé hơn khoảng cách giữa hai nguyên tử Re trong cấu trúc tinh thể mạng lục phương của reni là 0,3 - 0,25 Å..

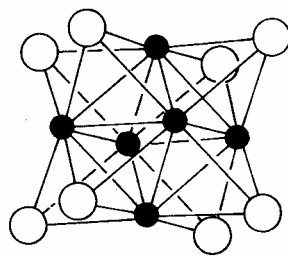


Hình 50. Cấu trúc của $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ trong $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

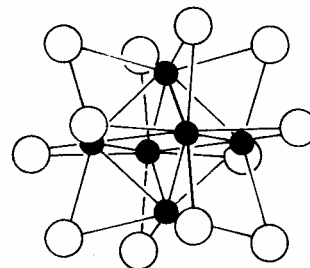


Hình 51. Cấu trúc của $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ trong $\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$

• Một ví dụ về claste tám mặt là MoCl_2 màu vàng. Những dữ kiện phân tích Ronghen cho thấy MoCl_2 ứng với công thức $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$. Trong ion phức $\text{Mo}_6\text{O}_8^{4+}$ các nguyên tử clo nằm ở góc của hình lập phương, còn các nguyên tử molipđen chiếm tâm ở mặt của hình lập phương (hình 52).



Hình 52. Cấu trúc claste dạng M_6X_8 (ion $\text{Mo}_6\text{O}_8^{4+}$)



Hình 53. Cấu trúc claste dạng M_6X_{12} (ion $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$)

Trong trường hợp này, các mảnh claste M_6X_8 đều khá bền không bị biến đổi khi chuyển thành hợp chất khác, chẳng hạn khi cho MoCl_2 tác dụng với kiềm tạo ra muối bazơ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{OH})_4$, hợp chất này khi tác dụng với axit lại tạo ra ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$.

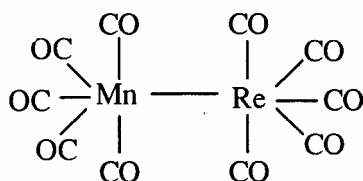
• Claste đa nhân khác có dạng M_6X_{12} trong phân tử $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $[\text{Pt}_6\text{X}_{12}]\text{PtCl}_2$ như đã minh họa ở hình 53.

(7) Nhóm claste thứ hai chủ yếu tạo ra bởi các kim loại Mn, Tc, Re, Co, Rh... Nói chung, các nguyên tố họ *d* có số lẻ electron hóa trị đều có khả năng tạo ra các hợp chất cacbonyl hai nhân dạng claste như $[\text{Tc}(\text{CO})_5]_2$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$...

Trong phân tử những cacbonyl này đều tồn tại liên kết σ tạo ra giữa hai nguyên tử M-M do electron chưa ghép đôi của hai nguyên tử kim loại như đã nêu ở trường hợp $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, Những claste này đều là chất kết tinh, dễ tan trong dung môi hữu cơ và cực kỳ độc.

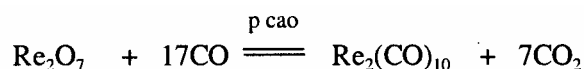
Những cacbonyl đó được dùng để điều chế kim loại tinh khiết bằng phương pháp nhiệt phân; ngoài ra còn dùng làm chất xúc tác trong các quá trình tổng hợp hữu cơ ...

• Ngoài những cacbonyl hai nhân nêu trên, một số kim loại chuyển tiếp họ *d* còn tạo ra những cacbonyl dị nhân và đa nhân khác, chẳng hạn như $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$:

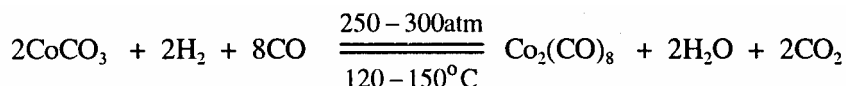


Các cacbonyl đa nhân khác như $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ là tinh thể màu vàng, điểm nóng chảy là 100°C ; $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ là tinh thể màu xanh đen, nóng chảy ở $140 - 150^\circ\text{C}$; $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ là Chất rắn màu đỏ nâu nóng chảy ở 150°C .

• Phương pháp chung để điều chế cacbonyl là khử hợp chất kim loại với sự có mặt của CO, thông thường cần áp suất cao (200-300atm); trong nhiều trường hợp CO cũng đóng vai trò là chất khử ; ví dụ :



nhưng thường có một chất khử nào đó như hidro hoặc kim loại như natri , nhôm, magie:



(8) Một trong những tính chất đặc trưng của kim loại họ *d* là khả năng tạo phức với các phối tử trung hoà như cacbon oxit (đã nêu trên) , photphin, asin, stibin, nơ oxit, và cả nơ phân tử (N_2)

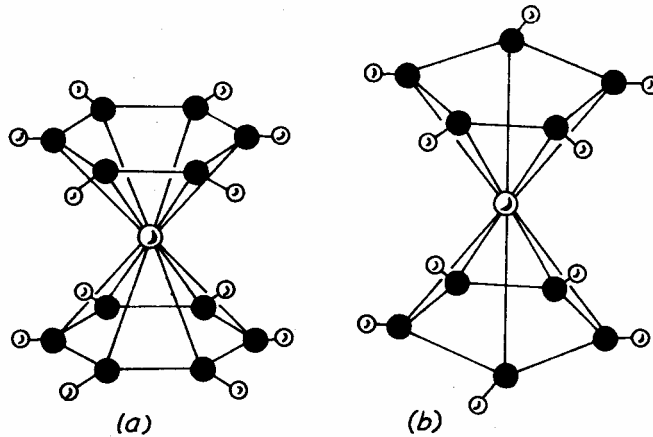
• Chất đầu tiên của phức chất nào phân tử là $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$. Sự tạo thành phức chất chứa nơ phân tử đóng vai trò quan trọng trong quá trình cố định nơ khí quyển trong các cây họ đậu , cũng như trong quá trình xúc tác tổng hợp amoniac.

(9) Các kim loại họ *d* tạo phức với nhiều phối tử là hợp chất hữu cơ , trong đó có cả các phân tử hữu cơ mạch vòng , thí dụ hợp chất dibenzocrom $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ($T_{nc} = 284^\circ\text{C}$) và hợp chất feroxen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ($T_{nc} = 173^\circ\text{C}$). Cả hai đều là chất tinh thể bền, đều có tính nghịch từ; dibenzocrom có màu nâu tối, còn feroxen có màu da cam.

Phương pháp Ronghen đã cho thấy rằng trong các phân tử đó nguyên tử kim loại nằm kẹp giữa hai mặt phẳng song song của hai phân tử hữu cơ mạch

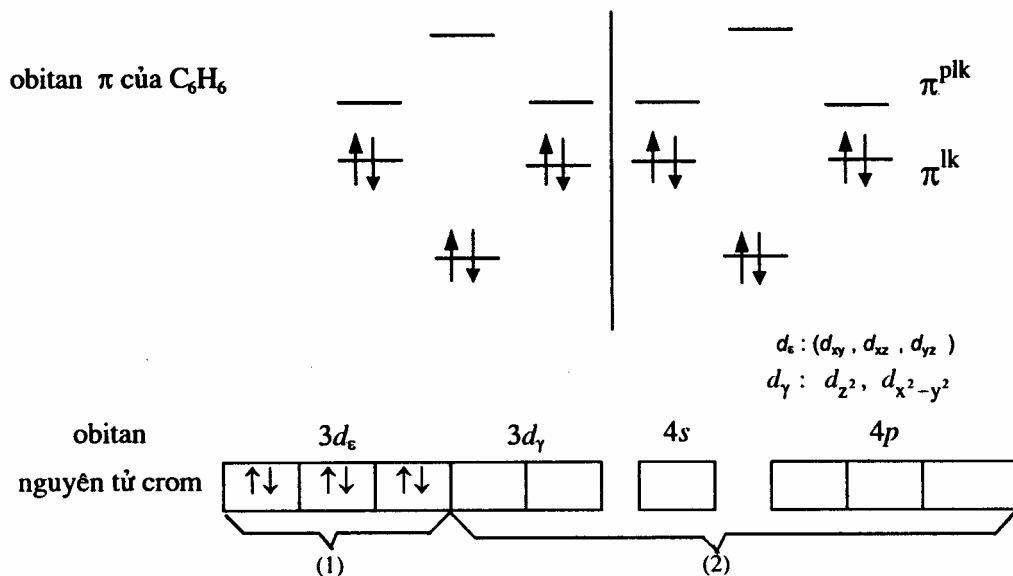
vòng (hình 54). Những phân tử có cấu trúc như vậy gọi là *cấu trúc bánh kẹp* hay là hợp *chất kiểu xan uyích*.

- Liên kết hóa học trong phân tử đibenzocrom tạo ra theo cơ chế cho - nhận do 18 electron (6 electron của nguyên tử Cr và 12 electron π của hai phân tử C_6H_6) với các orbital tự do của nguyên tử crom và hai phân tử benzen; 18 electron này ở trong trường của mười ba tâm (một nguyên tử Cr và 12 nguyên tử C của hai vòng benzen).



Hình 54 . Cấu trúc đibenzocrom $Cr(C_6H_6)_2$ (a) và của ferocen $Fe(C_5H_5)_2$ (b).

Phân tử ferocen cũng có 18 electron (8 electron của nguyên tử Fe và 10 electron π từ hai phân tử C_5H_5) chuyển động trong trường 11 tâm (một nguyên tử Fe và 10 nguyên tử C ở hai vòng C_5H_5)



(1) Đặt vào các orbital π tự do của C_5H_5 .

(2) Kết hợp với các electron π của cặp C_5H_5 .

CHƯƠNG 7

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IB (ĐỒNG - BẠC - VÀNG)

7.1 . Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IB

(1) Cu (Cuprum), Ag(Argentum) và Au(Aurum) là các nguyên tố gần cuối cùng thuộc họ *d* trong các chu kỳ 4; 5; 6 thuộc bảng tuần hoàn.

• Cả ba kim loại đều là những nguyên tố đã biết từ thời kỳ cổ đại , trong đó vàng là một nguyên tố hiếm, theo quan niệm của các nhà giả kim thuật thì vàng là " vua kim loại " do vẻ bề ngoài gây ấn tượng luôn luôn sáng chói, bền với đa số các chất phản ứng.

• Nguyên tử khối , số thứ tự và sự phân bố electron như sau :

Nguyên tố	Kí hiệu	SỐ T	Nguyên tử khối	Phân bố electron						Hóa trị
Đồng	Cu	29	63,546	2	8	18	1			I, II, III
Bạc	Ag	47	107,868	2	8	18	18	1		I, II, III
Vàng	Au	79	196,966	2	8	18	32	18	2	I, III

(2) Về cấu trúc electron ở trạng thái cơ bản , thì đáng lẽ cấu trúc ở hai lớp ngoài cùng của ba nguyên tố này phải là $(n - 1)d^9ns^2$ (*n* là số thứ tự chu kỳ tương ứng), nhưng ở lớp $(n - 1)d$ đã gần hoàn thành , nên việc chuyển một electron ở phân lớp ns^2 sang phân lớp $(n - 1)d$ sẽ thuận lợi hơn về mặt năng lượng, do đó cấu trúc các lớp electron ngoài cùng của ba nguyên tố Cu, Ag, Au sẽ là $(n - 1)d^{10}ns^1$.

(3) Như vậy, cả ba nguyên tố này đều có một electron ở lớp ngoài cùng tương tự như các kim loại kiềm; nhưng ở lớp thứ hai từ ngoài vào (lớp *n* - 1) lại có 18 electron , còn các kim loại kiềm chỉ có 8 electron (trừ Li). Chính điều đó đã gây ra sự khác nhau về kích thước nguyên tử , dẫn đến sự khác nhau về tính chất của các nguyên tố của hai phân nhóm. Bảng 34 so sánh sự khác nhau về bán kính nguyên tử, thế ion hóa và ái lực electron của chúng.

(4) Từ bảng 34 , ta thấy thế ion hóa giảm từ Cu đến Ag sau đó lại tăng lên đến Au ; còn ái lực electron lại tăng từ Cu đến Ag sau đó lại giảm đến Au.

So với các kim loại kiềm, bán kính nguyên tử của Cu, Ag, Au bé hơn các kim loại kiềm

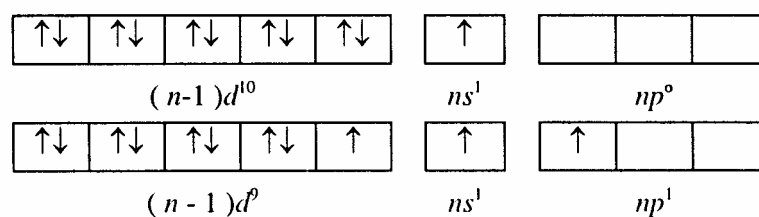
Bảng 34 . Bán kính nguyên tử . thế ion hóa và ái lực electron của Cu. Ag. Au

Nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å)	Thế ion hóa I_1	Ái lực electron (ev)	Nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å)	Thế ion hóa I_1	Ái lực electron (ev)
Cu	1,28	7,724	2,4	K	2,36	4,339	0,82
Ag	1,44	7,574	2,5	Rb	2,53	4,176	-
Au	1,44	9,224	2,1	Cs	2,74	3,893	-

cùng chu kỳ, nên thế ion hóa của Cu, Ag, Au cao hơn, đồng thời ái lực electron cũng cao hơn nhiều so với kim loại kiềm và lớn hơn cả oxi (1.465 eV), lưu huỳnh (2,07 eV), nitơ (0,05eV), photpho(0,77 eV). Vì vậy, Cu, Ag, Au khó bị oxi hóa so với các kim loại kiềm. và con của chúng dễ bị khử hơn các con kim loại kiềm.

(5) Do có một electron ns^1 ở lớp ngoài cùng nên có khả năng hình thành phân tử hai nguyên tử như các kim loại kiềm(Cu_2 , Ag_2 , Au_2). Năng lượng phân ly của Cu_2 , Ag_2 , Au_2 là 174,3 ; 157,5; 210 kJ/mol; (của K_2 , Rb_2 , Cs_2 , vào khoảng 40 kJ/mol). Năng lượng phân ly tương đối lớn so với phân tử M_2 của các kim loại kiềm cùng chu kỳ, do đó phân tử Cu_2 , Ag_2 , Au_2 bền hơn kim loại kiềm, là do có tạo ra hai liên kết σ bổ sung được hình thành do cơ chế " cho " gây nên (các cặp electron d tự do và các obitan d còn trống) .

(6) Với Cu và Au thì mặc dù phân lớp d đã được điền đầy đủ , nhưng cấu trúc chưa phải đã hoàn toàn bền vững, do đó nguyên tử có thể bị kích thích chuyển thành trạng thái $(n-1)d^9 4s^1 p^1$, kết quả tạo ra ba electron không cặp đôi và như vậy có một hoặc hai electron d tham gia vào quá trình hình thành liên kết :

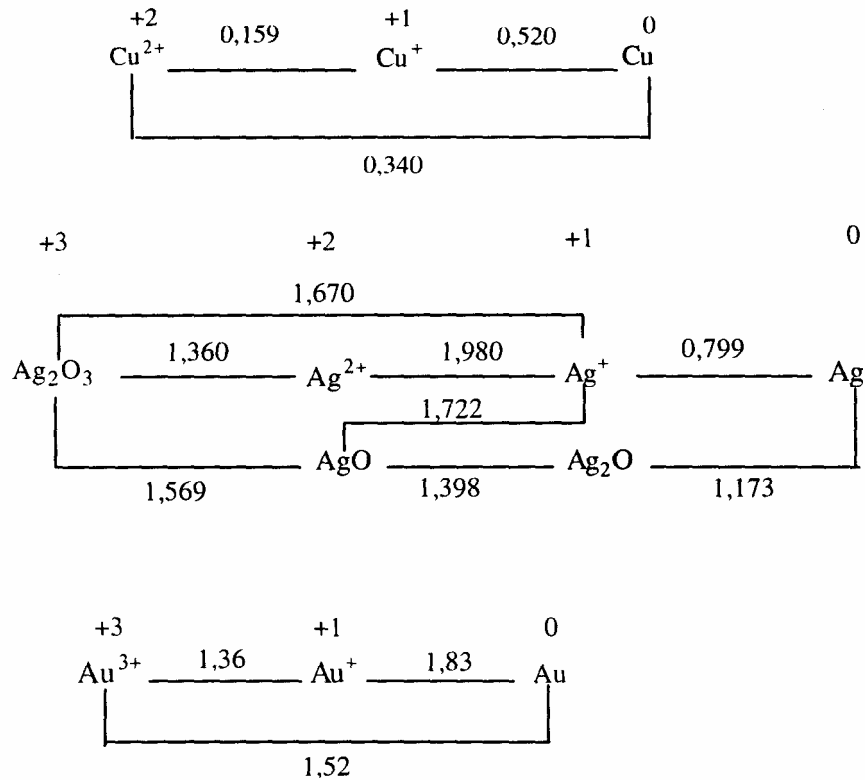


Do đó các nguyên tố phân nhóm đồng ứng với các mức oxi hóa +1, +2, +3. Với Au thì trạng thái oxi hóa +3 là đặc trưng, ở đây cả hai electron đều tham gia vào quá trình hình thành liên kết. Với Cu thì trạng thái đặc trưng là +2 , còn với Ag là +1. Tính bền vững của trạng thái +1 ở Ag là do cấu hình $4d^{10}$ có tính bền vững tương đối, vì rằng cấu hình đó đã được hình thành từ nguyên tố đứng trước bạc là paladi (Pd) : $4s^{10} 5s^0$.

Cũng từ cấu trúc đó chúng ta hiểu được tại sao năng lượng ion hóa của Ag lại bé hơn của Cu.

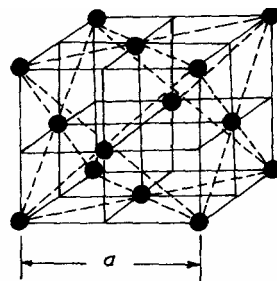
(7) Từ sơ đồ về thế điện cực dưới đây chúng ta có thể so sánh mức độ oxi

hóa - khử của các hợp chất ứng với các trạng thái oxi hóa của chúng trong môi trường axit:



(8) Về cấu tạo tinh thể, cả ba kim loại đều kết tinh theo mạng lập phương tâm diện.

Cu : $a = 3,6147 \text{ \AA}$
 Ag : $a = 4,0861 \text{ \AA}$
 Au : $a = 4,0786 \text{ \AA}$



Hình 55. Cấu trúc mạng tinh thể của Cu, Ag, Au.

7.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) sự phân bố các kim loại nhóm IB trong vỏ quả đất (ứng với thành phần thạch quyển) như sau :

	% số nguyên tử	% khối lượng
Cu	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Ag	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Au	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$

- Trong vỏ quả đất người ta gặp đồng chủ yếu ở dạng hợp chất sunfua lẫn

với các kim loại khác. Quan trọng là quặng cancopirit CuFeS , cancozin Cu_2S , quặng cuprit Cu_2O , malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, tenorit cao.

- Với bạc, thường gặp ở dạng khoáng chất acgentit Ag_2S hỗn hợp với quặng sunfua chì. Ngoài ra còn có trong các loại quặng như naumanit Ag_2Se ; prustit Ag_3AsS_3

- Với vàng, thường gặp ở dạng khoáng chất calaverit AuTe_2 ; sinvanit AgAuTe_4 hoặc petxit Ag_3AuTe_2 .

(2) Tuy nhiên, dạng thông thường hơn gặp trong thiên nhiên là vàng tự do, nằm rải rác trong các nham thạch, trong cát. Cũng giống như vàng, trong thiên nhiên, người ta cũng gặp đồng và bạc ở trạng thái tự do.

(3) Trong nước của đại dương (tính trong một lít nước biển) có $3 \cdot 10^{-3}$ mg đồng ở dạng Cu^{2+} ; $3 \cdot 10^{-4}$ mg bạc ở dạng AgCl_2^{1-} , AgCl_3^{2-} ; $4 \cdot 10^{-6}$ mg vàng ở dạng AuCl_4^{1-}

(4) Trong chất sống gồm động vật và thực vật (tính theo phần % khối lượng) thì có $2 \cdot 10^{-4}$ % đồng. Đồng là một trong những nguyên tố rất đặc biệt về mặt sinh vật học. Nhiều loại cây nếu được bón thêm một lượng thích nghi các hợp chất của đồng thì năng suất thu hoạch thường tăng lên; trong số các động vật thì một số loài nhuyễn thể như hàu, bạch tuộc có chứa nhiều đồng nhất. Cơ thể người và các động vật khác, đồng chủ yếu tập trung ở gan. Mỗi ngày cơ thể người cần khoảng 5 mg đồng, nếu sinh vật bị thiếu đồng, thì quá trình tái tạo hemoglobin sẽ giảm, gây ra bệnh thiếu máu. Trong các loại thức ăn thì sữa có chứa nhiều đồng.

(5) Việc xác định hàm lượng các nguyên tố hiếm trong các mẫu đá Mặt Trăng (do các tàu Apollo - 11, - 12 và Luna - 6 đưa về Quả Đất) trong ba vùng khác nhau, người ta đã thấy ở Mặt Trăng các nguyên tố đồng, bạc, vàng có hàm lượng như sau:

Nguyên tố	Hàm lượng trung bình(số gam /1 g mẫu đá)		
	Apollo - 11	Apollo - 12	Luna - 6
Cu	$1.1 \cdot 10^{-5}$	-	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Ag	$8 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Au	$4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$

(6) Cu có 11 đồng vị từ ^{58}Cu đến ^{68}Cu , trong đó có hai đồng vị thiên nhiên là ^{63}Cu (Chiếm 69,1%) và ^{65}Cu (Chiếm 30,9%) còn lại là đồng vị phóng xạ. Trong số các đồng vị phóng xạ, có hai đồng vị bền hơn cả là ^{57}Cu (Chu kỳ

bán hủy là 2,2 1 ngày - đêm) và ^{64}Cu (Chu kỳ bán hủy là 0 541 ngày - đêm) , còn đồng vị kém bền nhất là ^{58}Cu (Chu kỳ bán hủy là 3 giây).

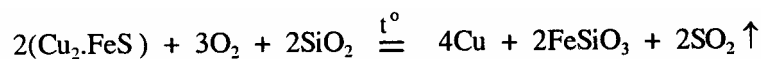
- Ag có 19 đồng vị , trong đó có hai đồng vị thiên nhiên là ^{107}Ag (chiếm 51,35%) và ^{109}Ag (chiếm 48,65%), còn lại là các đồng vị phóng xạ từ ^{102}Ag đến ^{115}Ag , trong đó đồng vị phóng xạ bền nhất ^{110}Ag (chu kỳ bán hủy là 270 ngày - đêm).

- Au có rất nhiều đồng vị từ ^{183}Au đến ^{204}Au nhưng trong đó chỉ có một đồng vị thiên nhiên là ^{197}Au (chiếm 100%).

7.3. Điều chế Cu, Ag, Au

(1) Đồng được sản xuất chủ yếu từ quặng cancopirit CuFeS_2 bằng phương pháp nhiệt luyện. Trước hết người ta nung quặng trong không khí để tách bột lưu huỳnh ra khỏi quặng. Ở giai đoạn này một phần sắt đã chuyển thành FeO và một phần lớn lưu huỳnh đã chuyển thành SO_2 .

- Quặng sau khi đã nung , được trộn với SiO_2 và than cốc rồi tiếp tục được nấu nóng chảy . Phần tạp chất và một phần sắt đã chuyển thành FeS và FeSiO_3 ở dạng xỉ ; còn lại là hỗn hợp các sunfua trong đó có chứa Cu với hàm lượng lớn ở dạng Cu_2S . FeS và các nguyên tố khác như Au, Ag, Ni, Se, Te... Ở trạng thái nóng chảy . Thổi không khí qua trạng thái nóng chảy này tiếp tục chuyển lưu huỳnh thành SO_2 , sắt chuyển vào xỉ, còn lại là Cu:



sản phẩm thu được chứa khoảng 95 - 98 % Cu.

- Từ loại đồng thu được ở trên , tiếp tục tinh chế bằng phương pháp nhiệt hoặc phương pháp điện phân có thể thu được loại đồng có hàm lượng 99,7% Cu. Sản phẩm phụ thu được là SO_2

- Nếu luyện Cu từ quặng oxit hay quặng cacbonat người ta dùng phương pháp khử bằng than .

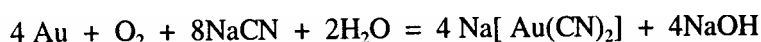
- Ngoài phương pháp luyện Cu ở nhiệt độ cao , người ta còn dùng phương pháp thủy luyện bằng cách chế hóa quặng đồng trong các chất lỏng khác nhau (thường là H_2SO_4 loãng, dung dịch amoniac ...). từ dung dịch thu được , người ta tách Cu bằng sắt hoặc bằng phương pháp điện phân .

(2) Phần lớn lượng Ag khai thác được (khoảng 80%) đều được luyện từ quặng đa kim như quặng acgentit là quặng Ag_2S Và PbS . sau khi khử quặng , kim loại thu được ở dạng nóng chảy chứa Ag, Pb và Zn, từ đây bằng phương pháp chưng cất thu được Ag.

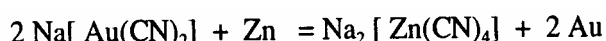
(3) Để tách vàng tự sinh có trong bột quặng người ta đã dùng các phương

pháp đãi (rửa quặng bằng nước), hòa tan vàng trong thủy ngân lỏng (*phương pháp thủy ngân*) tạo ra hỗn hống Au - Hg, sau đó cho hỗn hống thăng hoa, thủy ngân bay hơi, còn lại Au.

• Phương pháp tốt nhất để tách vàng ra khỏi quặng là *phương pháp xianua*. Bản chất của phương pháp này là hòa tan vàng có trong bột quặng bằng dung dịch NaCN loãng (0,03 - 0,2%), đồng thời cho không khí lội qua, Au chuyển vào phức chất:



sau đó cho dung dịch phức chất tác dụng với Zn, Au được tách ra:



7.4. Tính chất lý học của Cu, Ag, Au và ứng dụng

(1) ở trạng thái đơn chất, Cu tấm có màu đỏ, Cu vụn có màu đỏ gạch; Ag tấm có màu trắng nhưng Ag vụn có màu xám; còn Au trong ánh sáng phản chiếu có màu vàng, nhưng trong ánh sáng xuyên qua (các lá vàng mỏng) có màu xanh lục.

Bảng 35 là một số hằng số lý học quan trọng của chúng.

Bảng 35 . Hằng số lý học quan trọng của Cu. Ag. Au

Tính chất	Cu	Ag	Au
Khối lượng riêng (g/ cm ³)	8.93	10,49	19,30
Nhiệt độ nóng chảy (T_{nc} , °C)	1083	961	1063
Nhiệt độ Sôi (T_s , °C)	2600	2210	2970
Độ cứng (so với độ cứng của kim cương = 10)	3	2,7	2,5
Độ dẫn điện (so với Hg = 1)	57	59	40
Độ dẫn nhiệt (so với Hg = 1)	46	49	35

(2) Cả ba kim loại đều có khối lượng riêng khá lớn; đều có nhiệt độ nóng chảy T_{nc} và nhiệt độ sôi T_s cao.

(3) Độ cứng tương đối thấp, vì vậy dễ dát mỏng và dễ kéo dài thành sợi; lo Au có thể kéo thành sợi dài 3 km, và có thể dát mỏng thành lá vàng có chiều dày 1.10^{-4} mm.

(4) Cả ba kim loại đều dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, đặc biệt là Ag, Au có khả năng dẫn điện lớn nhất. Đồng tinh khiết có độ dẫn điện cao, nhưng độ dẫn điện của đồng giảm xuống rất mạnh khi có các tạp chất; tùy thuộc vào bản chất và

lượng của tạp chất mà độ dẫn điện của đồng thay đổi. Ví dụ có khoảng 0,03% mỗi tạp chất sau đây thì độ dẫn điện tương đối so với Cu nguyên chất là:

Tạp chất	Al	Fe	Sn	Zn	Pb
Độ dẫn điện	88%	96,4%	98%	99,2%	99,7%

Ngày nay, người ta đã điều chế được những vật liệu có độ dẫn điện cao chứa Cu như $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Siêu dẫn); $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (bán dẫn).

(5) Cu, Ag, Au dễ tạo hợp kim với nhau và với nhiều kim loại khác. Dưới đây là thành phần gần đúng của một số hợp kim thường gặp mà Cu là kim loại chính (%):

Tên hợp kim	Cu	Sn	Zn	Mn	Ni	Al	Fe
Bronzơ	80-90	5-10	2-10				
Đồng thau	70-80		30-				
Đồng đen	90		20 10				
Mayso	80				20		
Thanh - đồng (hợp kim speculum)	67	33		1			
Hợp kim Devarda	50		5			40	
Constantan	55		41		40		
Hợp kim Denta							4

(6) Trong thực tế, Cu được dùng trong hai ngành chủ yếu là kỹ thuật điện và luyện kim.

Trong kỹ thuật điện, đồng dùng để chế tạo dây dẫn (ở dạng tinh khiết). Trong luyện kim dùng để chế tạo các hợp kim với ứng dụng khác nhau. Ví dụ đồng thau dùng trong ngành chế tạo động cơ, vì có độ dẻo cao lại bền hơn đồng.

- Hợp kim thanh - đồng bền hơn Cu nguyên chất và đồng thau lại dễ ăn khuôn nên dùng để đúc trong công nghệ chế tạo máy.
- Hợp kim Devarda dùng làm chất khử có thể giải phóng hiđro ra khỏi nước ngay khi nguội.
- Hợp kim constantan có điện trở cao, được dùng để chế tạo các dụng cụ đốt nóng.

(7) Bạc dùng chủ yếu để tráng gương soi, đồ dùng trong gia đình. Đồng dùng để đúc tiền (tiền bạc là hợp kim có khoảng 50% bạc, 40% Cu, 5% Ni, 5% Zn);

dùng làm đồ trang sức (hợp kim với 7,5% Cu); một số hợp chất của bạc dùng trong công nghiệp ảnh và trong y khoa, chẳng hạn AgNO_3 dùng chữa bệnh co thắt, viêm họng ... làm thuốc tra mắt ... Ion Ag^+ có tính diệt trùng rất mạnh. Nước để trong các bình bằng bạc có thể để hàng tháng mà không thối, do có một lượng rất nhỏ ion Ag^+ chuyển từ thành bình vào dung dịch đủ để diệt trùng.

(8) Vàng được dùng làm đồ trang sức, dùng mạ lên các kim loại khác. Là kim loại chủ yếu để đảm bảo cho việc lưu thông tiền giấy. Tiền vàng là hợp kim chứa 90% Au và 10% Cu. Hệ tiền tệ Việt Nam trong các thế kỷ trước là tiền đồng, chủ yếu là hợp kim của Cu và Zn; có loại pha thêm vàng; có loại pha thêm sắt như tiền ở thời Vương triều Mạc.

(9) Tất cả các hợp chất tan của Cu, Ag, Au đều độc!

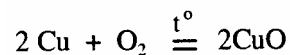
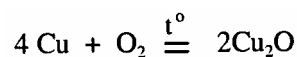
7.5. Tính chất hóa học của Cu, Ag, Au

Hoạt tính hóa học của nguyên tố này tương đối nhỏ và giảm nhanh theo chiều từ Cu đến Au.

(1) Cả ba kim loại đều không phản ứng với H_2 ngay ở cả nhiệt độ cao, tuy nhiên khí H_2 có khả năng hòa tan trong Cu, Ag nóng chảy ở áp suất cao; riêng hydro phân tử không tan trong vàng.

- Hidro nguyên tử tác dụng với Ag tạo ra AgH (bền) và với Au tạo thành kém bền hơn.

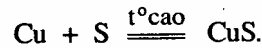
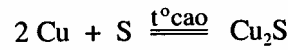
(2) Với oxi, chỉ có Cu là phản ứng trực tiếp. Khi nung trong điều kiện thiếu không khí tạo ra Cu_2O màu đỏ gạch; nếu dư không khí tạo ra CuO màu đen.



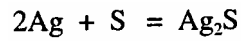
- Ag và Au không phản ứng trực tiếp với oxi, nhưng ở nhiệt độ cao, đặc biệt ở trạng thái nóng chảy, các kim loại đó hấp thụ oxi với lượng khá lớn, ví dụ ở 960°C bạc nóng chảy hấp thụ đến 20 thể tích O_2 .

- Trong không khí Ag và Au không bị biến đổi; trong không khí khô Cu cũng không bị biến đổi, nhưng trong không khí ẩm có chứa khí CO_2 thì Cu bị bao phủ một lớp mỏng màu xanh của muối cacbonat bazơ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

(3) Cu và Ag đều phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh. Khi nung hỗn hợp bột mịn Cu và S (cả khi nén ở áp suất cao) tạo ra Cu_2S , đồng thời cũng tạo ra CuS:



Phản ứng cũng tương tự như trên tạo ra Ag_2S :



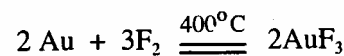
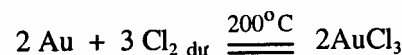
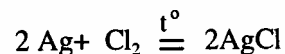
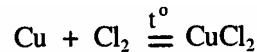
- Au không phản ứng trực tiếp với S.

(4) Cu, Ag, Au cũng hóa hợp trực tiếp với Se, Te khi nung các đơn chất trong ampun hàn kín. Thành phần của các hợp chất tạo thành khá phức tạp, trong đó có Cu_2Se ; CuSe , Ag_2Se ; Cu_2Te ; Ag_2Te và AuSe_3 ; AuTe_2 là đơn giản hơn cả.

(5) Với các halogen, phản ứng với Cu, Ag, Au dễ dàng hơn các nguyên tố khác.

- Cu hóa hợp với flo tạo ra CuF_2 ngay cả ở nhiệt độ thường, tuy nhiên tác dụng đó bị hạn chế do tạo ra lớp hợp chất florua che phủ, làm cho kim loại không tiếp tục bị tác dụng nữa. Do đó trong thực tế Cu rất bền đối với flo (khi không có mặt của H_2O). Ag Cũng phản ứng trực tiếp với flo nhưng chậm hơn, còn Au chỉ tác dụng với flo ở nhiệt độ cao. Sản phẩm phản ứng là CuF_2 , AgF , AuF_3 .

- Khi cho khí clo qua Cu, Ag, Au, nung nóng tạo ra muối clorua tương ứng: CuCl_2 , AgCl , AuCl_3 . Trong dung dịch nước clo, Au tan dễ dàng hơn, nhưng với Ag phản ứng lại chậm hơn vì có lớp AgCl che phủ:



(6) Nito không phản ứng trực tiếp với Cu, Ag, Au; nhưng photpho thì có phản ứng trực tiếp với Cu, Ag, Au ở nhiệt độ cao tạo ra các hợp chất có thành phần Cu_3P , AgP_2 , Au_2P_3 :



(7) Cả ba kim loại đều không phản ứng trực tiếp với cacbon. Ag và Au không phản ứng trực tiếp với silic, nhưng khi nung Cu với Si ở nhiệt độ cao thì có phản ứng tạo ra nhiều sản phẩm như Cu_6Si , Cu_5Si , Cu_4Si , Cu_3Si , ..., $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$...

(8) Trong dãy thế điện cực, cả ba nguyên tố đều sắp xếp bên phải hidro,

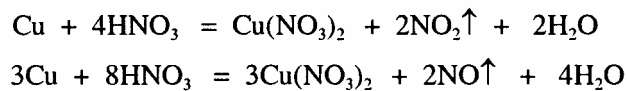
nên đều có tính khử yếu Cả ba kim loại đều không bị H₂O và hơi H₂O ăn mòn. Riêng Cu chỉ phản ứng với hơi nước ở nhiệt độ nung nóng trắng .

(9) Cu và Ag không phản ứng với kiềm ngay cả kiềm nóng chảy, vì vậy, trong phòng thí nghiệm người ta dùng chén bạc để nấu nóng chảy các chất kiềm ở nhiệt độ cao; còn Au bị kiềm nóng chảy ăn mòn.

(10) Cả ba kim loại đều không phản ứng với các axit không có tính oxi hóa, nghĩa là không phản ứng với các ion hiđroni H₃O⁺ trong dung dịch axit.

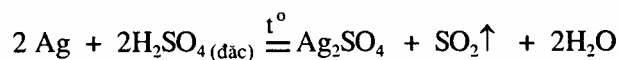
- Trong các axit là chất oxi hóa như HNO₃ , H₂SO₄ đặc nóng , Cu và Ag đều dễ tan còn Au chỉ tan trong axit có tính oxi hóa mãnh liệt, chẳng hạn H₂SeO₄ khan nóng.

- Cu và Ag khi tác dụng với HNO₃ đặc tạo ra nito ôxit, còn HNO₃ loãng vừa phải (khoảng 50%) tạo ra nitơ oxit, sản phẩm tạo thành còn có muối nitrat và H₂O:



Phản ứng với Ag cũng xảy ra tương tự .

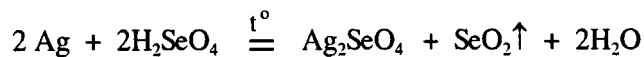
- Ag tác dụng với H₂SO₄ đặc tạo ra Ag₂SO₄ và khí SO₂:



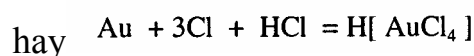
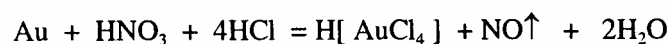
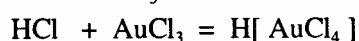
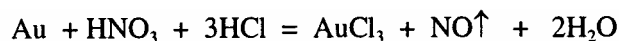
với Cu, H₂SO₄ đặc nóng cũng bị khử tạo ra SO₂ và H₂O , Còn Cu bị oxi hóa đến CuSO₄ mặc dù Cu₂S Cũng được hình thành ở dạng chất bột màu đen (l) :



- Như trên đã nói, Au không tác dụng với HNO₃ và H₂SO₄, nhưng lại tan trong H₂SeO₄ khan nóng (nhưng không hòa tan được platin) , Ag cũng hòa tan tương tự (như H₂SO₄) :



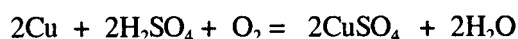
(11) Dung môi tốt nhất của Au là nước cường thủy (hỗn hợp gồm IV HNO₃ đặc + 4VHClđặc) do tác dụng của clo mới sinh , tạo ra axit cloroauric H[AuCl₄]:



- Ag không tan trong nước cường thủy vì AgCl không tan .

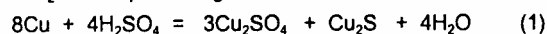
(12) Trong không khí, H₂SO₄ ăn mòn Cu tạo ra CuSO₄ do sự có mặt của O₂ trong môi trường

axit ($E_{\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23\text{V}$) đã oxi hóa Cu ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{V}$) theo phản ứng:

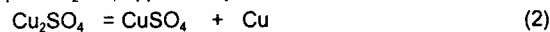


• Trong không khí, Cu cũng tan trong HCl đặc tạo ra dung dịch màu xanh tối của phức chất:

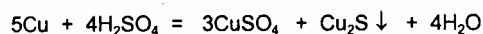
⁽¹⁾ Sự hình thành Cu_2S theo phản ứng:



Trong dung dịch, Cu_2SO_4 bị phân huỷ:

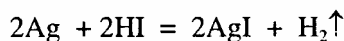


Từ (1) và (2):

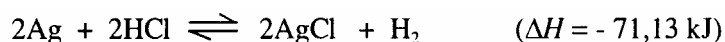


Ag và Au không có phản ứng như trên.

• Về nguyên tắc Ag không phản ứng với các dung dịch axit loãng, nhưng Ag có khả năng đẩy được H_2 khỏi axit HI, vì tạo ra AgI khó tan ($T_{\text{t(AgI)}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$):



• Khi đun nóng Ag trong khí quyển hiđro clorua xảy ra phản ứng thuận nghịch:

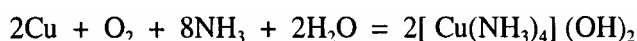


$$(T_{\text{t(AgCl)}} = 1,8 \cdot 10^{-10})$$

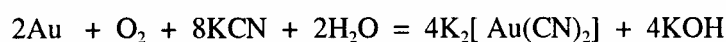
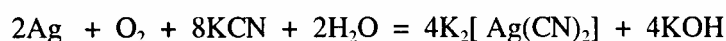
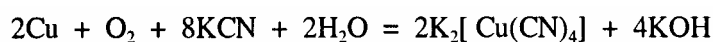
Phản ứng trên phụ thuộc vào nhiệt độ, ở áp suất khí quyển, khi đun nóng đến 600°C hỗn hợp khí thu được gồm 92,8%V là HCl và 7,2%V là H_2 , còn ở 700°C - 95% HCl và 5% H_2 .

Trong điều kiện như trên, Cu cũng có phản ứng tương tự.

(13) Trong dung dịch kiềm, Cu cũng bị oxi hóa khi có mặt của oxi ($E_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-}^0 = +0,4\text{V}$) nên Cu phản ứng với dung dịch amoniac tạo ra $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



(14) Cu, Ag và Au đều phản ứng với dung dịch KCN khi có mặt của oxi vì tạo ra phức chất:



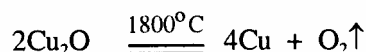
Trong các loại hợp chất của Cu, Ag, Au thì Cu tạo ra chủ yếu là các dẫn

xuất hóa trị I và II, trong đó bền và có nhiều ứng dụng quan trọng là các hợp chất Cu(II). Bạc cũng tạo ra các dẫn xuất hóa trị I, hóa trị II, nhưng quan trọng là hợp chất Ag(I). Vàng tạo ra hợp chất hóa trị I và III trong đó quan trọng là các hợp chất Au(III).

7.6. Các hợp chất với số oxi hóa +1

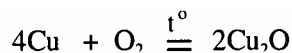
Oxit

(1) Cu_2O là hợp chất gặp trong thiên nhiên ở dạng quặng đồng đỏ (quặng cuprit), là chất rắn có màu đỏ gạch; rất bền đối với nhiệt. Đun nóng đến $T_{nc} = 1235^\circ\text{C}$ mà không bị phân hủy; chỉ phân hủy rõ rệt khi nung đến $T_s = 1800^\circ\text{C}$:

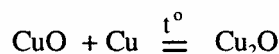
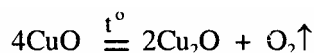


Trong thực tế, người ta điều chế Cu_2O bằng các cách sau:

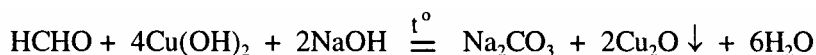
- Đốt Cu trong điều kiện hạn chế không khí:



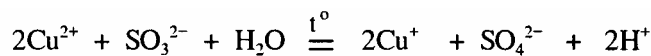
- Nung nóng CuO đến 1150°C hoặc nung CuO với bột Cu:



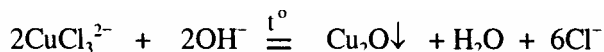
• Dễ hơn, là dùng chất khử như anđehit, glucozơ để khử các hợp chất Cu(II) trong môi trường kiềm nóng. Chẳng hạn khi đun nóng fomalin với CuSO_4 khi có mặt của NaOH:



Hoặc khi cho CuSO_4 tác dụng với Na_2SO_3 khi; có mặt NaCl tạo ra dung dịch không màu có chứa ion phức CuCl_3^{2-} :

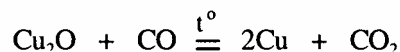
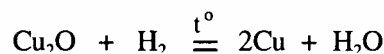
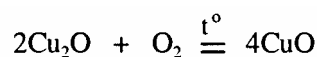


sau đó thêm từ từ dung dịch borax nóng vào, Cu_2O sẽ xuất hiện:

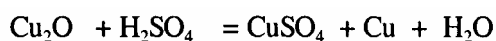


Cu_2O là oxit có tính bazơ là chủ yếu, không tan trong nước.

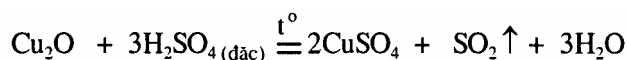
• Đun nóng trong không khí, Cu_2O bị oxi hóa thành CuO và bị H_2 hoặc CO (hoặc hỗn hợp với C) khử thành kim loại:



- Với dung dịch H_2SO_4 loãng, tạo ra Cu và CuSO_4 :



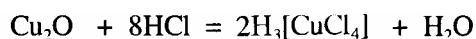
Nhưng nếu là H_2SO_4 nóng chỉ tạo ra CuSO_4 :



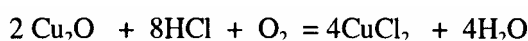
- HNO_3 oxi hóa Cu_2O tạo thành $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và nitơ oxit :



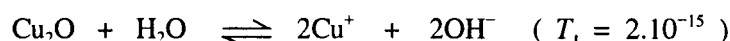
- Trong điều kiện không có không khí, Cu_2O hòa tan trong axit HCl tạo ra dung dịch không màu có chứa các ion phức CuCl_3^{2-} hoặc CuCl_4^- :



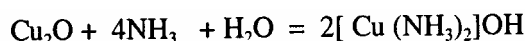
nhưng trong điều kiện có không khí lại tạo ra CuCl_2 :



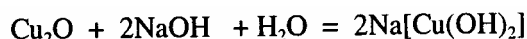
- Trong dung dịch nước có phản ứng kiềm yếu :



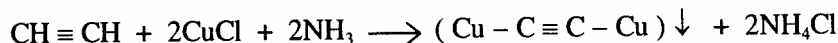
- Cu_2O khó tan trong nước, nhưng dễ tan trong dung dịch amoniac và dung dịch amoni sunfat do tạo ra phức chất :



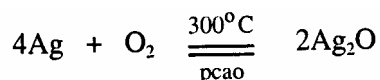
- Cu_2O cũng có khả năng tan trong dung dịch kiềm đặc :



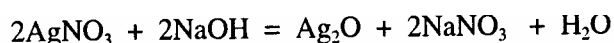
- Công dụng đặc biệt của Cu_2O là dụng chế tạo máy chỉnh lưu. Dung dịch Cu_2O trong axit clohidric để dùng hấp thụ khí CO và dung dịch trong amoniac dùng để hấp thụ C_2H_2 :



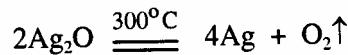
- (2) Ag_2O là chất rắn có màu hung sẫm. Mặc dù Ag không phản ứng trực tiếp với O_2 ở áp suất thường ngay cả khi đun nóng, nhưng khi nung đến 300°C trong oxi dưới áp suất cao, Ag lại hóa hợp trực tiếp tạo ra Ag_2O :



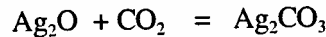
- Trong thực tế người ta điều chế chất bột màu hung sẫm này bằng cách cho dung dịch kiềm ăn da vào dung dịch AgNO_3 :



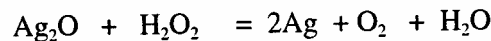
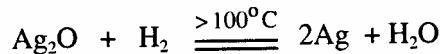
- Ag_2O bền dưới 100°C , nên có thể làm khô ở 80°C . Trên 100°C bắt đầu phân hủy và đến 300°C thì phân hủy hoàn toàn thành kim loại :



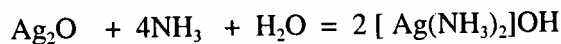
- Trong dung dịch nước, tạo ra môi trường kiềm yếu, có khả năng đổi màu quì tím, do đó Ag_2O là Oxit bazơ, nên có khả năng hấp thụ CO_2 trong không khí tạo ra cacbonat :



- Là chất oxi hóa, Ag_2O bị H_2 và H_2O_2 khử thành kim loại :

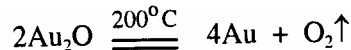


- Ag_2O Cũng có thể kết tủa từ dung dịch amoniac, nhưng kết tủa đó lại tan trong amoniac dư tạo ra bazơ phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ có độ phân ly gần bằng NaOH :



phức chất này để lâu sẽ hình thành chất kết tủa màu đen là AgN (bạc nitrua hay bạc fuminat) là chất nổ !

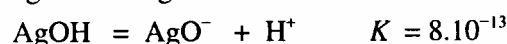
(3) Au_2O là Chất rắn có màu tím xám; ít được nghiên cứu, và được tạo ra khi cho dung dịch AuCl tác dụng với NaOH hoặc KOH . Không tan trong nước, và dễ dàng bị nhiệt phân hủy tạo ra kim loại :



Hydroxit

(4) Người ta chưa biết được CuOH ! Khi cho dung dịch muối Cu^+ tác dụng với dung dịch kiềm mạnh tạo ra kết tủa màu vàng, người ta cho rằng kết tủa đó là dạng hydrat hóa của Cu_2O .

(5) AgOH được hình thành khi cho dung dịch KOH trong rượu tác dụng với AgNO_3 ở -30°C . Mặt khác, khi cho Ag_2O tác dụng với lượng nước lớn, dung dịch thu được có tính kiềm, có khả năng kết tủa được hydroxit của nhiều kim loại, chứng tỏ trong dung dịch có chứa AgOH vào khoảng $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Quá trình phân ly trong dung dịch :



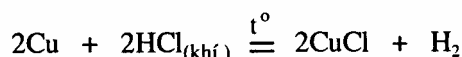
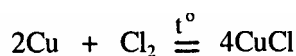
(6) Khi kiềm hóa dung dịch AuCl tạo ra kết tủa màu tím là Au_2O không phải là AuOH , là dạng hydrat hóa của Au_2O .

Các muối halogenua

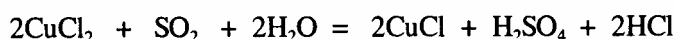
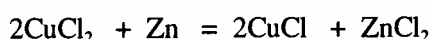
Các muối halogenua Cuối được điều chế bằng cách sau :

(7) CuF : Cho HF tác dụng với CuCl ở nhiệt độ cao hơn 1000°C tạo ra CuF , sau đó làm nguội từ từ thu được tinh thể màu đỏ thẫm .

(8) CuCl : được tạo ra khi nung Cu trong khí clo có hạn chế hoặc cho khí hidro clorua khô qua Cu nung nóng đỏ :



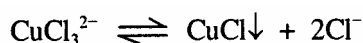
Cũng có thể thu được khi khử CuCl_2 bằng Zn (dạng bụi phần) hoặc bằng SO_2 :



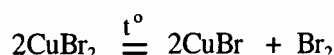
Trong phòng thí nghiệm được điều chế bằng cách nung nóng dung dịch có chứa CuCl_2 (thường dùng là hỗn hợp gồm $\text{CuSO}_4 + \text{NaCl}$) với axit HCl đặc với Cu . Người ta khuấy dung dịch đó cho đến khi màu dung dịch chuyển từ xanh lam sang màu vàng rơm sáng, giai đoạn này đã tạo ra phức chất :



sau đó người ta cho thêm một ít dung dịch Na_2SO_3 để tạo ra môi trường không có tính oxi hóa, lúc đó kết tủa trắng CuCl xuất hiện :

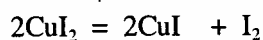
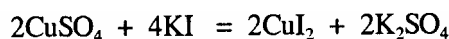


(9) CuBr điều chế bằng cách nung nóng mạnh CuBr_2 trong không khí :



(CuCl_2 Cũng phân hủy theo phản ứng tương tự)

(10) CuI được điều chế bằng cách cho dung dịch KI tác dụng với CuSO_4 tạo ra CuI Người ta giải thích rằng ban đầu tạo ra CuI_2 , sản phẩm trung gian này bị phân hủy thành CuI màu trắng và I_2 :

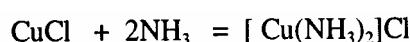


(11) Các halogenua của cuối đều là chất rắn. Phương pháp đo tỉ khối hơi cho thấy ở trạng thái hơi Cu(I) clorua và bromua có dạng nhị phân Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , còn iotua chỉ ở dạng đơn phân CuI . Một vài hằng số lý học như sau :

	CuF	CuCl	CuBr	CHI
--	--------------	---------------	---------------	--------------

Màu sắc	Đỏ thẫm	trắng	trắng	trắng
$T_{nc} (^{\circ}\text{C})$	908	422	504	605
$T_s (^{\circ}\text{C})$	1100 (thăng hoa)	1366	1345	1290
Tích số tan (T_1)	Không tan	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$

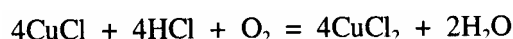
• Tất cả đều bền đối với nhiệt, hầu như không tan trong nước, nhưng tan trong dung dịch amoniac (trừ CuF) tạo ra phức chất không màu dạng ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$:



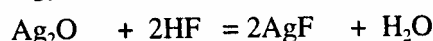
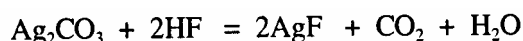
• Các halogenua Cu(I) cũng tan trong axit halogenhidric đậm đặc tương ứng khi đun nóng tạo thành các axit phức. Ví dụ:



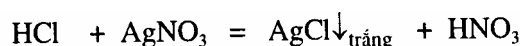
• Các dung dịch không màu trong amoniac hoặc trong axit HCl, khi để ngoài không khí sẽ nhanh chóng chuyển thành màu xanh lục do ion Cu(I) đã oxi hóa thành Cu^{2+} :



(12) Các hợp chất halogenua Ag(I) được điều chế bằng cách sau: AgF tạo ra khi hòa tan Ag_2CO_3 hoặc Ag_2O trong axit HF:



(13) AgCl được điều chế bằng cách cho axit HCl hoặc muối clorua tác dụng với dung dịch AgNO_3 :



(14) AgBr, AgI cũng được tạo ra tương tự như điều chế AgCl.

(15) Một vài hằng số lý học của các halogenua Ag(I) như sau:

	AgF	AgCl	AgBr	AgI
Màu sắc	vàng	trắng	hơi vàng	vàng
$T_{nc} (^{\circ}\text{C})$	700	457	434	558 ⁽¹⁾
$T_s (^{\circ}\text{C})$	–	1550	700 ⁽¹⁾	–
Tích số tan (T_1)	tan	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$

⁽¹⁾ Phân huỷ ở 700°C và ở 558°C.

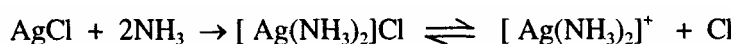
Khác với các halogenua khác, AgF tan trong nước. Nó tách ra khỏi dung dịch ở dạng tinh thể không màu $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Còn trong dung dịch HF đặc lại thoát ra ở dạng axit phức $\text{H}[\text{AgF}_2]$ hoặc $\text{H}_2[\text{AgF}_3]$.

• Các halogenua Ag(I) cũng tan trong axit halogenhidric đặc tương ứng

và các muối kim loại tương ứng tạo ra các axit phức hoặc muối phức, chẳng hạn khi cho AgI tác dụng với HI và KI tạo ra axit phức $H[AgI_2]$ và các muối phức không màu như $K[AgI_2]$, $K_2[AgI_3]$.

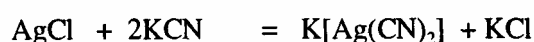
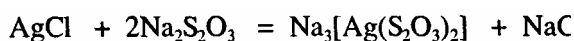
- Các halogenua bạc cũng có khả năng tan trong HNO_3 đặc nóng tạo ra các muối kép $AgNO_3 \cdot AgCl$; $AgNO_3 \cdot AgBr$; $AgNO_3 \cdot AgI$.

- Trong dung dịch amoniac hòa tan dễ dàng $AgCl$; $AgBr$ ít tan hơn, còn AgI không tan:

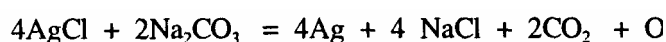


đồng thời cũng có khả năng hấp thụ cả khí amoniac tạo ra $AgCl \cdot 3NH_3$; $2AgCl \cdot 3NH_3$

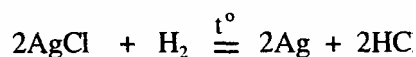
- Các halogenua Ag(I) cũng tan trong dung dịch natri thiosunfat và kali xianua



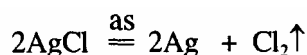
- Khi nung nóng chảy Na_2CO_3 với $AgCl$, nó sẽ bị khử đến kim loại



- $AgCl$ cũng bị khử khi nung nóng trong luồng khí H_2 hoặc bằng dung dịch H_2SO_4 loãng với Zn (tạo ra hidro mới sinh):

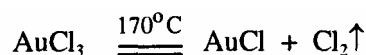


- Trừ AgF , các halogenua còn lại đều bị ánh sáng phân hủy thành bạc kim loại và halogen tự do, ví dụ:



Người ta đã biết rằng sự phân hủy đó chỉ xảy ra với các lia vùng xanh - tím, còn những tia đỏ thì không có tác dụng, vì vậy trong các phòng rửa ảnh người ta thường dùng ánh sáng màu đỏ. Nhiệt độ càng thấp, quá trình phân hủy càng giảm.

(16) Các muối halogenua Au(I) được điều chế bằng cách đun nóng nhẹ các halogenua Au(III) tương ứng:

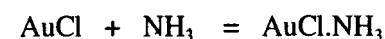


- Dưới đây là một vài tính chất đáng chú ý của các halogenua Au(I):

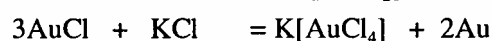
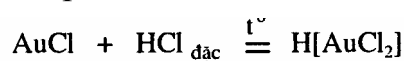
	AuF	AuCl	AuBr	AuI
--	-----	------	------	-----

Màu sắc	-	vàng	vàng xám	vàng nhạt
Tích số tan	-	$2 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-23}$
Nhiệt độ phân hủy	-	290°C	115°C	120°C

• Khác với các halogenua của Cu(I), Ag(I); các halogenua của Au(I) tác dụng với dung dịch amoniac tạo ra kết tủa không màu $\text{AuCl} \cdot \text{NH}_3$, $\text{AuBr} \cdot \text{NH}_3$, $\text{AuI} \cdot \text{NH}_3$:



• Cũng tan trong axit halogenhidric tương ứng tạo ra các axit phức hoặc muối kiềm của axit phức đó:

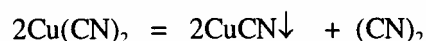
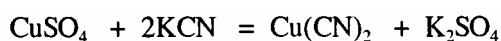


Cũng bị H_2O phân hủy:

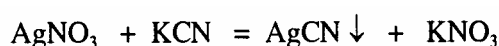


Hợp chất xianua

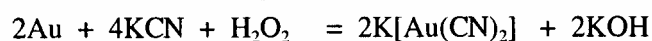
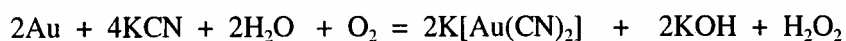
(17) CuCN : thu được khi cho muối Cu(II) tác dụng với dung dịch chứa ion CN^- tạo ra kết tủa $\text{Cu}(\text{CN})_2$, ở nhiệt độ thường kết tủa này nhanh chóng phân hủy thành CuCN và khí xianogen:



AgCN : thu được khi cho muối Ag^+ tác dụng với dung dịch chứa CN^- :



AuCN : người ta cho Au tan trong dung dịch KCN khi có mặt của không khí tạo ra $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (hoặc thay thế O_2 bằng H_2O_2) dùng trong kỹ thuật mạ vàng:



đun nóng phức chất đó với HCl ở 50°C tạo ra AuCN :



(18) CuCN màu trắng ($T_f = 3,2 \cdot 10^{-20}$); AgCN màu trắng ($T_f = 2,3 \cdot 10^{-16}$); AuCN màu vàng. CuCN nóng chảy ở 475°C (trong khí quyển như 1 và sau đó bị phân hủy khi tăng nhiệt; còn AgCN và AuCN bị phân hủy khi chưa đạt đến trạng thái nóng chảy.

• Cả ba muối hầu như không tan trong nước và trong các axit loãng,

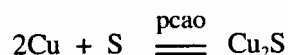
nhưng lại dễ tan trong dung dịch KCN tạo ra phức chất bền:



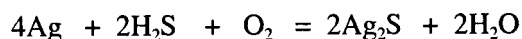
với hằng số bền tương ứng: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- = 1.10^{-16}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 2.10^{-21}$; $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = 5.10^{-39}$.

Hợp chất sunfua

(19) Cu_2S trước điều chế bằng cách nén mạnh hỗn hợp bột mịn Cu và S dưới áp suất hàng ngàn atmophe :

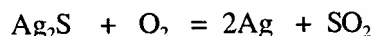


- Ag_2S tạo thành khi cho H_2S tác dụng với Ag có hơi ẩm và không khí :

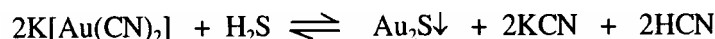


vì vậy các đồ dùng bằng Ag để lâu ngày trong không khí bị hóa đen . Cũng có thể điều chế bằng cách cho H_2S tác dụng với dung dịch muối Ag(I) :

Khi nung trong không khí tạo ra Ag và SO_2 :



- Au_2S được điều chế bằng cách cho dung dịch bão hòa H_2S tác dụng với dung dịch $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$:



(20) Dưới đây là một vài tính chất đáng chú ý của các hợp chất trên:

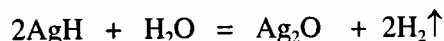
	Cu_2S	Ag_2S	Au_2S
Màu sắc	đen	đen	đen hung
Tích số tan	$6,3.10^{-36}$	$6,3.10^{-50}$	không tan
T_{nc} (°C)	1100	825	-
T_s (°C)	-	phân hủy	-

Hợp chất hidrua , nitrua , cacbua

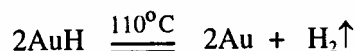
(21) CuH : Hợp chất hidrua này được tạo ra khi đun nóng một dung dịch gồm 2mol axit hipophosphơ (H_3PO_2) với 1mol CuSO_4 trong khoảng từ 40 - 50°C tạo ra kết tủa màu đỏ nâu có thành phần ứng với công thức CuH .

CuH dễ bị oxi hóa và khi đun nóng bị bốc cháy do phân hủy tạo ra hidro .

- AgH : Khi cho hidro nguyên tử tác dụng lên Ag kim loại tạo ra bạc hidrua màu trắng , bền trong khí quyển hidro , nhưng lại bị H_2O phân hủy :



- AuH : cũng được tạo như AgH . Bị nhiệt phân hủy ở 100°C :

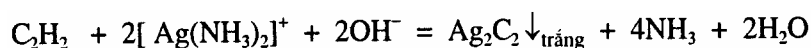


(22) Cu_3N màu lục thẫm , tạo ra khi cho luồng khí NH_3 khô ở 250 - 270°C qua Cu_2O hay CuO Cũng có thể cho qua CUF_2 . H_2O . Trên 300°C phân

hủy thành Cu và N₂.

• Ag₃N chất bột màu đen, tạo ra khi cho hơi Ag tác dụng với NH₃ ở 1280⁰C. Cũng được tạo ra cho dung dịch amoniac trong rượu hoặc axeton tác dụng với Ag₂O. Không tan trong nước lạnh, tan một phần trong nước nóng. Tan trong HNO₃ và các axit vô cơ khác.

(23) Cu₂C₂ màu hung đỏ; Ag₂C₂ màu trắng được tạo ra khi cho axetilen CH - CH qua dung dịch amoniac của các muối CuCl, AgNO₃:



Những cacbua này không tan trong nước và trong dung dịch kiềm nhưng tan trong HCl tạo ra C₂H₂. Trong không khí, ở dạng khô, dễ dàng bị phân hủy gây nổ!

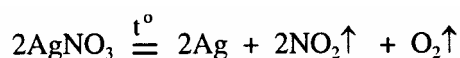
Các hợp chất khác của Ag(I)

(24) Trong các hợp chất còn lại của Cu(I), Ag(I), Au(I) thì thực chất quan trọng là các hợp chất của Ag(I). Hơn nữa, Ag(I) lại tạo ra được nhiều muối bền hơn so với Cu(I) và Au(I). Một trong các muối quan trọng của Ag(I) là AgNO₃. Muối này được điều chế bằng cách cho Ag tan trong HNO₃ và sau đó kết tinh lại từ dung dịch:



$T_{nc} = 208,5^0C$ và bị phân hủy khi nung đỏ. AgNO₃ không bị phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng nếu không có mặt của chất hữu cơ. Khi có mặt của chất hữu cơ nó sẽ hóa đen, vì vậy, AgNO₃ để lại các vết trên da tay. AgNO₃ rất tan trong nước (ở nhiệt độ thường có khả năng tan được 13mol trong 1 lít H₂O) và trong glixerin.

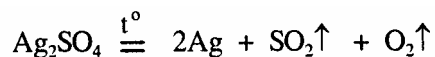
Khi nung nóng nó bị phân hủy:



Nhiệt độ phân hủy của AgNO₃ cao hơn của Cu(NO₃)₂, vì vậy người ta đã dùng phương pháp này để tách Cu(NO₃)₂ tạp chất khỏi AgNO₃. Khi nung, Cu(NO₃)₂ bị phân hủy trước thành CuO hòa tan trong nước thu được AgNO₃.

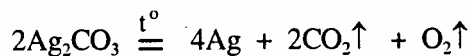
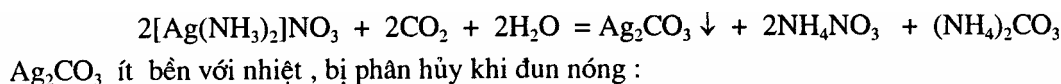
(25) Ag₂SO₄ được tạo ra bằng cách cho Ag tác dụng với H₂SO₄ đặc nóng hoặc hòa tan Ag₂O hay Ag₂CO trong H₂SO.

Ag₂SO là chất ít tan trong nước ($T_l = 1,6 \cdot 10^{-5}$), nhưng dễ tan hơn trong H₂SO₄ và HNO₃ loãng. Ag₂SO₄ bị phân hủy ở nhiệt độ cao hơn 900⁰C:



Tương tự kim loại kiềm, Ag cũng tạo ra được AgHSO₄

(26) Ag_2CO_3 được kết tủa từ dung dịch AgNO_3 và Na_2CO_3 hoặc thổi khí CO_2 vào dung dịch muối nitrat amoniacat Ag(I) :



Nó là chất rắn màu vàng, ít tan trong nước ($T_t = 8,2 \cdot 10^{-12}$).

Nói chung, các muối của bạc đều khó tan và có màu, dưới đây nêu vài dữ kiện về màu sắc và tích số tan của một số muối thường gặp :

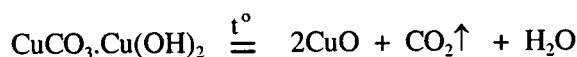
Anion	Màu	T_t	Anion	Màu	T_t
CH_3COO^-	trắng	$4 \cdot 10^{-3}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	da cam	$1 \cdot 10^{-22}$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	trắng	$1 \cdot 10^{-11}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	vàng	$1,5 \cdot 10^{-41}$
CrO_4^{2-}	nâu đỏ	$1,1 \cdot 10^{-12}$	MnO_4^-	tím đen	$1,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	đỏ	$1 \cdot 10^{-10}$	PO_4^{3-}	vàng	$1,3 \cdot 10^{-20}$

7.7. Các hợp chất với số oxi hóa +2

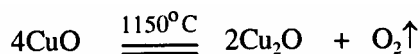
Trong số các hợp chất ứng với bậc oxi hóa +2 thì các hợp chất của Cu(II) có nhiều giá trị thực tế nên dưới đây chỉ nêu các hợp chất của Cu(II) .

Các oxit

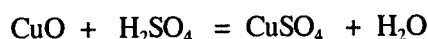
- CuO được điều chế bằng cách nhiệt phân $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, cacbonat bazơ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ hoặc $\text{Cu}(\text{OH})_2$; trong công nghiệp điều chế từ malachit:



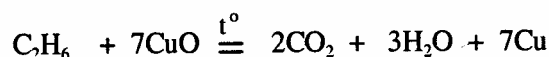
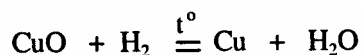
- CuO là một poli me có cấu trúc cộng hóa trị, màu đen hơi nâu ($T_{nc} = 1148^\circ\text{C}$). Đun nóng đến 1150°C thì bị phân hủy :



- Không tan trong H_2O , dễ tan trong axit loãng tạo ra dung dịch muối Cu^{2+} :



Khi nung nóng, bị khử bởi H_2 , CO , C và chất hữu cơ tạo ra Cu :

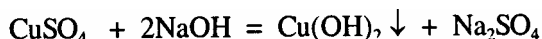


CuO được dùng để tạo màu xanh của thủy tinh và của men sứ.

Người ta cũng đã điều chế được Ag_2O_2 khi cho dung dịch AgNO_3 tác dụng với hỗn hợp gồm $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; và cũng đã điều chế được Au_2O_2 mà thực chất là muối $\text{Au}^{\text{I}}[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_2]$.

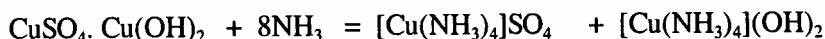
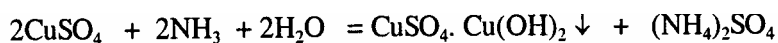
Hidroxit

• $\text{Cu}(\text{OH})_2$ là chất kết tủa keo màu xanh khi cho dung dịch muối Cu^{2+} tác dụng với dung dịch NaOH hay KOH :

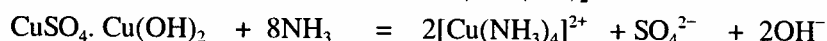
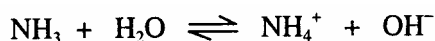


Nếu đun nóng dung dịch đến $90 - 100^\circ\text{C}$ sẽ tạo ra hiđrat, chẳng hạn $4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, lúc đó kết tủa chuyển sang màu đen.

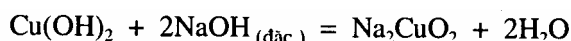
• Dung dịch amoniac tác dụng với dung dịch muối Cu^{2+} tạo ra kết tủa muối bazơ màu xanh thẫm hơn, kết tủa này tan trong amoniac dư:



hoặc viết ở dạng:



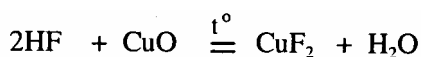
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ tan trong axit tạo ra dung dịch muối Cu^{2+} ; cũng tan trong lượng dư dung dịch đặc kiềm mạnh tạo ra muối cuprit màu xanh Na_2CuO_2 hay $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$:



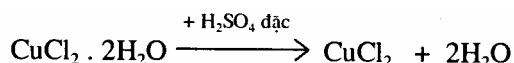
Tuy nhiên $\text{Cu}(\text{OH})_2$ có tính bazơ mạnh hơn hẳn tính axit, thể hiện ở tính dễ thủy phân của Na_2CuO_2 .

Các halogenua

CuF_2 : được điều chế bằng cách cho axit HF tác dụng với CuO đun nóng:



CuCl_2 : điều chế bằng cách cho khí Cl_2 tác dụng với Cu nung nóng; hoặc nung tinh thể hiđrat $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rồi cho luồng khí hiđro clorua đi qua ở 150°C ; hoặc cho tinh thể $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tác dụng với H_2SO_4 đậm đặc:



hoặc cho CuO hay CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tác dụng với axit HCl , sau đó cho bay hơi thu được tinh thể.

CuBr_2 : cho CuO tác dụng với HBr trong chân không.

CuI_2 : hiện nay chưa biết được CuI_2 vì không bền, bị phân hủy thành CuI

và I₂.

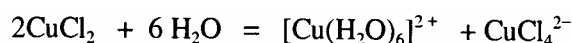
Dưới đây là một số tính chất của các Cu(II) halogenua :

- Ở dạng hydrat hóa CuF₂.2H₂O Có màu lam , khi nung nóng trong luồng khí HF tạo ra tinh thể màu trắng ($T_{nc} = 950^{\circ}\text{C}$) ; ít tan trong H₂O lạnh (4,7 g /100g H₂O ở 20⁰C).

- CuBr₂ là chất rắn màu đen , dễ bị chảy rữa , trong dung dịch nước có màu nâu đỏ; khi kết tinh phụ thuộc vào nhiệt độ tạo ra CuBr₂. 2H₂O hoặc CuBr₂. 4H₂O . Dễ tan trong nước (126,8 g CuBr₂. 4H₂O / 100g H₂O ở 20⁰C). Khi nung nóng, một phần brom tách ra.

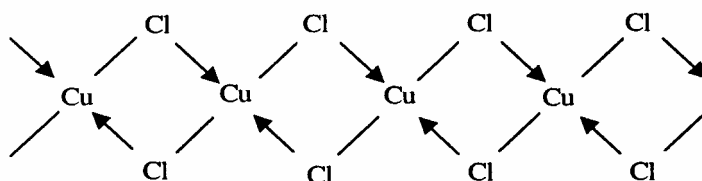
- CuCl₂ khan là chất rắn có màu vàng nâu , $T_{nc} = 498^{\circ}\text{C}$, khi nung đến 993⁰C bị phân tích tạo ra CuCl. Dễ bị chảy rữa trong không khí . Dễ tan trong nước (72,8g CuCl₂. 2H₂O / 100g H₂O ở 20⁰C). Khi tan trong nước màu sắc thay đổi dần. Từ dạng hydrat hóa CuCl₂ . 2H₂O màu xanh lá cây , khi có dấu vết của nước chuyển thành màu xanh thẫm , khi thêm ít nước chuyển thành hung thẫm , nếu pha loãng thêm chuyển thành màu lục và cuối cùng dung dịch loãng có màu lam.

Hiện tượng thay đổi màu sắc như trên có liên quan đến sự hình thành các ion phức ; màu xanh lam gây ra bởi các ion [Cu(H₂O)₆]²⁺ và màu thẫm gây ra bởi các ion CuCl₃⁻ Và CuCl₄²⁻ , Chẳng hạn theo phương trình :



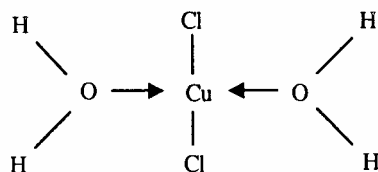
- Các dung dịch đậm đặc của CuCl₂ và CuBr₂ hấp thụ NO tạo ra các ion phức [Cu(NO)Cl₃]⁻ và [Cu(NO)Br₃]⁻ màu xanh tím.

- Về mặt cấu trúc , CuCl₂ và CuBr₂ ở dạng khan là những polime cộng hóa trị có cấu tạo mặt phẳng :

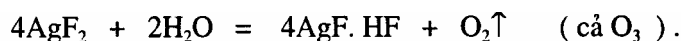


Trong mặt phẳng đó , mỗi nguyên tử Cu liên kết với hai nguyên tử clo với liên kết cộng hóa trị bình thường và với hai nguyên tử clo khác bằng liên kết "cho - nhận" , trong đó clo là "chất cho" .

- Ở trạng thái hydrat hóa CuCl₂ . 2H₂O là những nhóm phẳng có dạng :



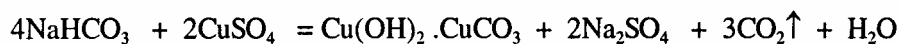
- Người ta cũng đã điều chế được AgF_2 bằng cách cho flo tác dụng với Ag. Là chất bột màu đen, bị nước phân hủy:



Khi cho Au bột tác dụng với clo khô tạo nên hợp chất màu đỏ ứng với công thức AuCl_2 .

Các loại muối khác

(4) CuCO_3 Chưa điều chế được, nhưng điều chế được dạng phức chất $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ màu xanh đen. Trong thiên nhiên, gặp dưới dạng muối bazơ malachit màu xanh lá cây $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ và dạng agurit màu xanh lam $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$. Khi cho dung dịch Na_2CO_3 hoặc NaHCO_3 tác dụng với dung dịch muối Cu^{2+} thì thu được chất bột màu xanh lá cây:

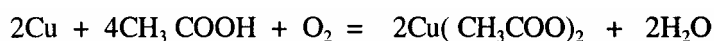


(5) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ khan có màu trắng, dạng hidrat hóa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ có màu xanh thẫm. Điều chế bằng cách cho kim loại, oxit, hidroxit hoặc cacbonat bazơ tan trong dung dịch HNO_3 .

- Khi nung nóng dạng $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ thì ban đầu mất H_2O kết tinh sau đó tạo ra CuO , NO_2 và O_2

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ là chất dễ tan trong nước (55,6 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ khan / 100 g H_2O ở 20°C); $T_{nc} = 114,5^\circ\text{C}$.

(6) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ là chất rắn màu lục pha lam thẫm. Khi ngâm những lá đồng trong dung dịch giấm ăn có mặt của không khí:



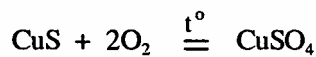
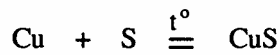
thường thu được ở dạng $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Người ta cũng điều chế bằng cách cho CuO tác dụng với CH_3COOH tạo ra tinh thể $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

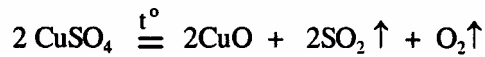
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($T_{nc} = 115^\circ\text{C}$), tan trong nước, được dùng làm chất cầm màu trong y khoa và làm thuốc bảo vệ thực vật.

(7) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ là muối quan trọng nhất của đồng. Được điều chế bằng cách cho CuO tan trong H_2SO_4 loãng; hoặc cho Cu tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng.

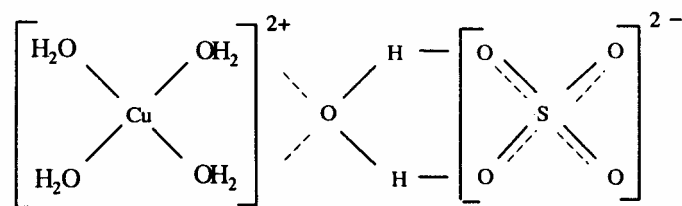
Trong công nghiệp, bằng cách cho Cu tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng có mặt của không khí [xem 7.5(12)] hoặc bằng cách nung hỗn hợp gồm bột Cu với S trong lượng dư không khí:



• Dạng CuSO_4 khan có màu trắng, dạng thường gặp có màu xanh lam $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, trạng này khi phơi trong không khí thành dạng $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; đun nóng đến 100°C tạo ra dạng $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ở 250°C thì hóa khan CuSO_4 . Khi nung đến $650 - 700^\circ\text{C}$ tạo thành CuO :



• Trong phân tử dạng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Có phân tử H_2O đóng vai trò cầu nối gây ra bởi liên kết hiđro giữa con SO_4^{2-} và ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$:



Ngoài các hiđrat nêu trên người ta còn điều chế được cả dạng heptahidrat $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ giống hình với $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

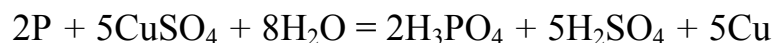
• Cu(II) sunfat có nhiều ứng dụng. CuSO_4 khan có màu trắng rất dễ hút H_2O nên dùng làm chất phát hiện dấu vết H_2O .

Trong nông nghiệp, dùng làm chất diệt nấm, mốc cũng như sâu bọ phá hoại cây nho.

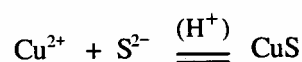
Hỗn hợp Boocđô (dung dịch CuSO_4 với vôi) dùng phun vào khoai tây diệt nấm *Phytophthora*.

Trong công nghiệp, dùng làm chất để mạ đồng.

Trong y khoa, làm thuốc sát trùng, tẩy uế nhà cửa, dung dịch 0,3 - 1% làm thuốc chữa đau mắt hột; làm thuốc chữa bồng do photpho gây ra, hoặc để khử photpho dư trong các dụng cụ thí nghiệm:



(8) CuS được điều chế bằng cách nung Cu bột với lưu huỳnh hoa hoặc bằng cách cho H_2S qua dung dịch muối Cu(II) đã được axit hóa:



• CuS là chất kết tủa màu đen không tan trong nước ($T_l = 6,3 \cdot 10^{-36}$); không tan trong axit trừ HNO_3 , ở trạng thái ẩm dần dần bị không khí oxi hóa thành CuSO_4 .

(9) Nhìn chung tất cả các dung dịch muối Cu(II) đều có màu xanh do ion

hidrat hóa của Cu^{2+} . các muối đó đều có thể bị khử thành Cu bởi các kim loại, trừ Ag, Au và kim loại họ platin có độ dương điện thấp hơn.

Tạo ra kết tủa Cu(II) hiđroxit với dung dịch kiềm, còn với dung dịch amoniac; thì ban đầu cho kết tủa hiđroxit sau đó tan trong lượng dư amoniac hình thành ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Với hiđro sunfua tạo ra kết tủa màu đen CuS, còn tác dụng với kali feroxianua $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tạo ra kết tủa dạng keo màu nâu - socola của Cu(II) feroxianua $\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trong môi trường axit yếu hoặc trung tính.

Trong khi các hợp chất Cu(I), Ag(I), Au(I) dễ dàng bị phân hủy khi đun nóng nhẹ hoặc khi chịu tác dụng của ánh sáng, nên phải bảo quản trong các chai màu tối, thì các hợp chất của Cu(II) lại bền.

Tuy nhiên niotua và xianua của Cu(II) lại kém bền hơn CuI và CuN vì các ion I^- và CN^- đều có hoạt tính khử cao.

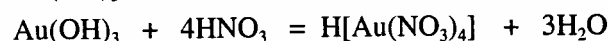
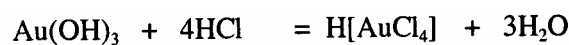
7.8. Các hợp chất với số oxi hóa +3

Trong các hợp chất có số oxi hóa +3 thì đặc trưng hơn cả là đối với Au.

(1) Au_2O Và $\text{Au}(\text{OH})_3$

• Khi cho dung dịch AuCl_3 tác dụng với dung dịch NaOH hoặc đun nóng dung dịch đó rồi cho thêm Na_2CO_3 tạo ra kết tủa màu vàng thẫm. Sau khi làm khô kết tủa đó bằng P_2O_5 thu được chất bột màu nâu đỏ có thành phần là $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hay $\text{Au}(\text{OH})_3$. Đun nóng cẩn thận đến $140 - 150^\circ\text{C}$ kết tủa đó chuyển thành chất rắn màu nâu đen là Au_2O . Tuy nhiên Au_2O lại dễ dàng tách oxi ngay cả khi vừa mới được tạo thành ví dụ ở 160°C đã bị phân hủy.

• Au_2O Và $\text{Au}(\text{OH})_3$ là những chất lưỡng tính điển hình, tan trong HCl và các axit vô cơ khác tạo ra các phức chất:

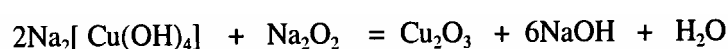


và tan trong dung dịch kiềm nóng:

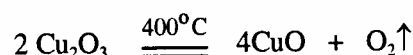


hay $\text{NaAuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(2) Người ta cũng đã điều chế được Cu_2O_3 ở dạng bột màu đỏ khi cho dung dịch nam cuỗm tác dụng với Na_2O_2 :

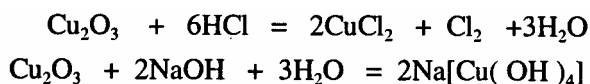


nung Cu_2O_3 đến 100°C mất dần oxi, nên 400°C chuyển thành CuO:



Cu_2O_3 là Chất lưỡng tính, tan trong HCl và trong kiềm tạo ra cuprat màu

đỏ :

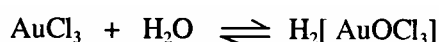


• Người ta cũng đã điều chế được oxit Ag(III) ở dạng Ag_2O_3 ' 2AgO màu đen .

(3) Các halogenua Au(III)

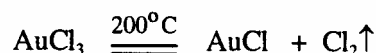
• Người ta đã điều chế được các hợp chất AuF_3 màu da cam; AuCl_3 màu đỏ; AuBr_3 màu nâu thẫm ; AuI_3 màu lục thẫm, không tan trong nước ($T_f = 10^{-46}$).

• Trong dung dịch nước chỉ có AuF_3 bị phân huỷ hoàn toàn, còn lại thủy phân theo phương trình:



dung dịch này có màu hung đỏ, khi cho tác dụng với Ag^+ tạo ra kết tủa không tan là $\text{Ag}_2[\text{AuOCl}_3]$, kết tủa đó không phải là AgCl , chứng tỏ ion $[\text{AuOCl}_3]^{2+}$ có độ bền cao.

• Các hợp chất AuCl_3 , AuBr_3 và AuI_3 đều dễ bị nhiệt phân ; với AuO_3 bắt đầu bị nhiệt phân ở 200°C ; AuBr_3 ở 150°C ; còn AuI_3 ở nhiệt độ thường. Ví dụ :

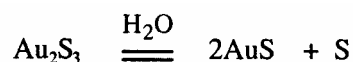


• Chúng dễ dàng tạo phức với axit hoặc halogenua tương ứng. Ví dụ : $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ màu vàng ; $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ màu đỏ và $\text{K}[\text{AuI}_4]$ màu đen.

(4) Các hợp chất khác của Au(III)

$\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ Và $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$ không tách được ở trạng thái rắn chỉ biết được trong dung dịch đặc của HNO_3 và H_2SO_4 tương ứng. Khi pha loãng với H_2O sẽ bị thủy phân tạo ra $\text{Au}(\text{OH})_3$ ($T_f = 10^{-53}$) .

Au_2S_3 điều chế được bằng phương pháp gián tiếp ở nhiệt độ thấp trong môi trường rượu khi cho $\text{Li}[\text{AuCl}_4]$ tác dụng với H_2S khô. Au_2S_3 là chất bột màu đen bị phân huỷ ở 250°C thành Au và S; bị H_2O phân huỷ thành :



CHƯƠNG 8

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM II B

(KẼM - CADIMI THỦY NGÂN)

8.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IIB

(1) Zn (Zincum), Cd (Cadmium), Hg (Mercurius hay Hydrargyrum) là các nguyên tố cuối cùng họ *d* trong các chu kỳ 4; 5; 6 thuộc bảng tuần hoàn .

• Kẽm và thủy ngân đã biết từ thời cổ đại, còn cadimi là một nguyên tố hiếm được nhà hóa học người Đức là Stromaior (F. Stromeyer) tìm ra năm 1817.

• Nguyên tử khối , số thứ tự và sự phân bố electron như sau :

Nguyên tố	Kí hiệu	Số thứ tự	Nguyên tử	Phân bố electron						Hoá trị
Kẽm	Zn	30	65,37	2	8	18	2			II
Cadimi	Cd	48	112,41	2	8	18	18	2		II
Thủy ngân	Hg	80	200,59	2	8	18	32	18	2	I, II

(2) Về mặt cấu trúc electron cả ba nguyên tố này đều có lớp vỏ $(n - 1)d^{10}ns^2$ (n là số thứ tự chu kỳ tương ứng). Lớp $(n - 1)d$ hoàn toàn bền vững với 10 electron.

(3) Cả ba nguyên tố này đều có hai electron *s* nằm ngoài vỏ *d* nên giống với các nguyên tố nhóm II A , đều tạo nên cation hai điện tích dương M^{2+} , nhưng khác với nhóm II A , các nguyên tố II B có lớp vỏ $(n - 1)d^{10}$ lại dễ bị biến dạng hơn so với lớp vỏ khí trơ $(n - 1)s^2p^6$ của các ion nhóm II A , vì vậy khả năng phân cực của Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} lớn hơn .

Bảng 36 nêu một số đặc điểm nguyên tử của các nguyên tố trên .

Bảng 36. Một số đặc điểm của nguyên tử các nguyên tố Zn , Cd, Hg

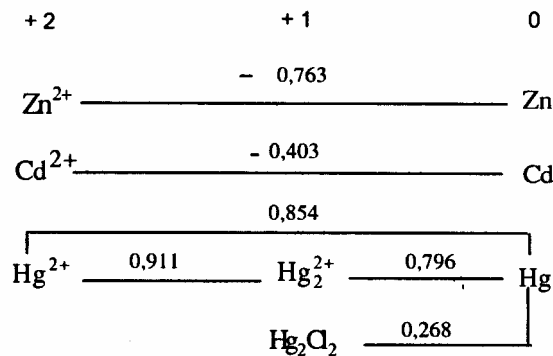
Nguyên tố	Zn	Cd	Hg
Electron hóa trị	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Bán kính nguyên tử (Å)	1,39	1,56	1,60
Bán kính ion M^{2+} (Å)	1,74	0,97	1,10
Thế lớn hóa I_1 (eV)	9,391	8,991	10,431

4) Do tính bền đặc biệt của cấu hình $6s^2$ nên thế ion hóa của Hg rất cao và

cao hơn cả các nguyên tố d còn lại, điều đó đã gây ra tính chất khác biệt giữa Hg với Zn và Cd. Các hợp chất của Zn và Cd bền hơn, còn các hợp chất của Hg ít bền hơn. Sự khác biệt đó còn thấy ở chỗ Hg tạo ra các hợp chất chứa nhóm Hg_2^{2+} , trong đó hai nguyên tử Hg đã liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị - Hg - Hg - cũng do cấu hình $6s^2$.

(5) Thế điện cực chuẩn của Hg rất cao, trái lại Zn và Cd lại có giá trị thấp. Hai kim loại này xếp trước Hg, thể hiện tính kim loại mạnh hơn nhiều so với Hg.

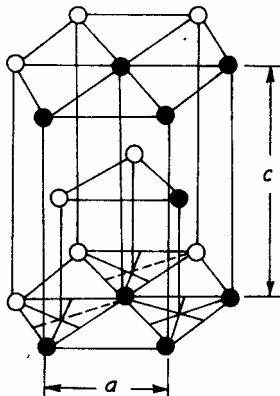
Sau đây là sơ đồ thế điện cực chuẩn của chúng trong môi trường axit:



(6) Về cấu trúc tinh thể, Zn và Cd có cấu trúc mạng lục phương mà mỗi nguyên tử liên kết được với 12 nguyên tử khác.

- Với Zn : $a = 2,6649 \text{ \AA}$
 $c = 4,9468 \text{ \AA}$
- Với Cd : $a = 2,9788 \text{ \AA}$
 $c = 5,6167 \text{ \AA}$

• Với Hg : khi hóa rắn tạo ra tinh thể hình tám mặt đúng, nhưng vẫn là cấu trúc lục phương. Trong mạng tinh thể của Hg có dạng đặc biệt hơn : mỗi một nguyên tử Hg được bao quanh sáu nguyên tử Hg với khoảng cách là $3,005 \text{ \AA}$ và 6 nguyên tử còn lại với khoảng cách là $3,477 \text{ \AA}$



Hình 56. Cấu trúc tinh thể của Zn và Cd.

8.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) Sự phân bố của các kim loại nhóm II B trong vỏ quả đất (ứng với thành phần thạch quyển) như sau :

Nguyên tố	% số nguyên tử	% khối lượng
Zn	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Cd	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Hg	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$

(2) Trong vỏ quả đất, kẽm ở dạng các khoáng vật chủ yếu là quặng blen kẽm (ZnS), calamin (ZnCO₃), Phranclinit hay ferit kẽm (Zn(FeO₂)₂), ngoài ra còn có zincit ZnO. Trong thiên nhiên , các khoáng vật của Zn đều có lẫn khoáng vật của Pb, An và Cd.

- Với Cd , khoáng vật chủ yếu là quặng grinokit (CdS). Trong quặng blen kẽm và calamin có chứa khoảng 3% cadimi .

- Với Hg , khoáng vật quan trọng là quặng xinaba (cinnaba) thành phần chính là HgS (còn gọi là Thần sa hay Chu sa).

(3) Trong cơ thể của động vật hoặc thực vật có chứa Zn với hàm lượng bé , trong sò hên có khoảng 12% ; trong cơ thể người có khoảng 0,001% có nhiều ở răng , hệ thần kinh và tuyến sinh dục .

(4) Trong nước của đại dương (tính trung bình với 1l nước biển) có $1 \cdot 10^{-2}$ mg kẽm ở dạng Zn²⁺ (ZnSO₄) ; $1,1 \cdot 10^{-4}$ mg cadimi ở dạng Cd²⁺ (CdSO₄) ; còn thủy ngân có hàm lượng $3 \cdot 10^{-5}$ mg ở dạng HgCl₄²⁻ và HgCl₃⁻.

(5) Hàm lượng trong các mẫu đá ở Mặt Trăng do các tàu Apollo -11 , -12 và tàu Luna - 6 đưa về cho thấy các kim loại Zn, Cd , Hg có hàm lượng như sau ở ba vùng khác nhau :

Nguyên	Hàm lượng trung bình (số gam / 1 g mẫu đá)		
	Apollo - 1	Apollo - 12	Luna - 6
Zn	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$
Cd	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$
Hg	-	-	$0,4 \cdot 10^{-5}$

(6) Zn có 15 đồng vị, trong đó có các đồng vị thiên nhiên là ⁶⁴Zn (48,89%); ⁵⁶Zn(27,8 1 %) ; ⁶⁷Zn(4, 1 1 %) ; ⁶⁸Zn(1 8,56%) ; ⁷⁰Zn(0,62%) . Trong các đồng vị phóng xạ thì bền nhất là đồng vị ⁶⁵Zn có chu kỳ bán hủy là

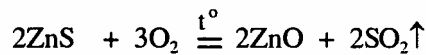
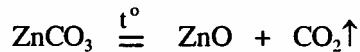
245 ngày đêm; còn đồng vị ^{61}Zn chu kỳ bán hủy chỉ có là 90 giây .

• Cd có 19 đồng vị , trong đó tám đồng vị bền gặp trong thiên nhiên ^{106}Cd (1,215%); ^{108}Cd (0,875 %) ; ^{110}Cd 12,39 %) ; ^{111}Cd (12,7 %) ; ^{112}Cd (24,07 %) ; ^{113}Cd (12,26 %) ; ^{114}Cd (28,86%) và ^{116}Cd (7,58%) . Trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ^{100}Cd có chu kỳ bán hủy 470 ngày đêm là bền nhất .

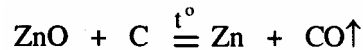
• Hg có 24 đồng vị trong đó có bảy đồng vị thiên nhiên là ^{196}Hg (0,04 %) ; ^{198}Hg (10,02%) ; ^{199}Hg (16,84%) ; ^{200}Hg (23,13%) ; ^{201}Hg (13,22%) ; ^{202}Hg (29,80%) ; ^{204}Hg (6,85%) . Trong các đồng vị phóng xạ có đồng vị ^{194}Hg có chu kỳ bán hủy là 130 ngày đêm .

8.3 . Điều chế Zn, Cd , Hg

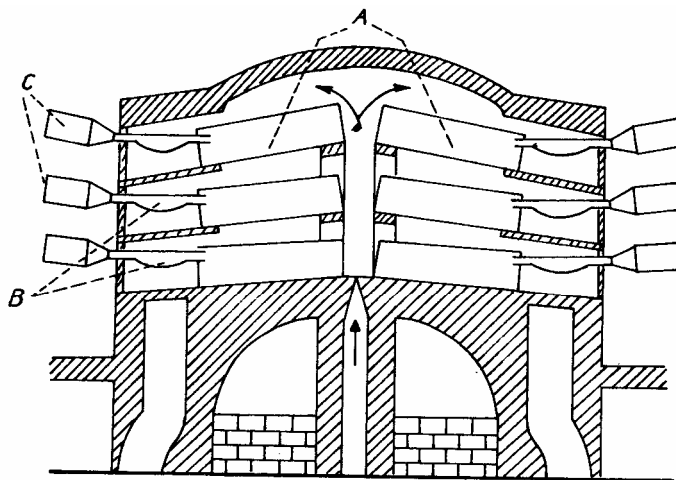
(1)Người ta luyện Zn từ các quặng blen kẽm (ZnS) hoặc từ quặng calamin (ZnCO_3). Các loại quặng được làm giàu bằng các phương pháp khác nhau, chẳng hạn phương pháp từ học để tách oxit sắt ; phương pháp đãi nổi ... Từ loại quặng đã được làm giàu, quá trình luyện kẽm được tiến hành bằng phương pháp nhiệt luyện, qua hai giai đoạn : giai đoạn đầu là nung quặng trong không khí , các loại quặng đều chuyển thành oxit :



Giai đoạn hai là khử oxit bằng than :



Dưới đây nêu tóm tắt quá trình trên:



Hình 57. Sơ đồ lò luyện kẽm.

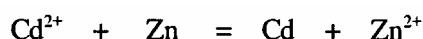
Người ta trộn than với quặng đã làm giàu rồi cho vào các ngăn nung (A) trong lò. Dùng khí đốt lò ở khoảng 1200°C , quặng sẽ bị phân tích thành oxit , cacbon sẽ khử oxit tạo thành Zn. Kẽm lỏng sẽ tụ lại trong các khoang nung (B),

một phần Zn chuyển thành bụi tụ lại ở thùng (C) gắn với khoang ngưng , được làm nguội bằng không khí.

Lượng kẽm thô thu được có chứa khoảng 97 - 98 % Zn, tạp chất là Pb , Fe; còn bụi kẽm có chứa 80 - 90 % Zn , tạp chất là Cd, Pb , Fe và có cả Sb và As ...

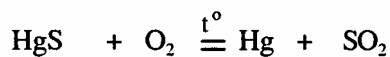
(2) Trong các quặng blen và calamin có chứa CdS . Vì vậy trong quá trình luyện Zn còn thu cả cadimi . Vì Cd dễ bay hơi hơn Zn nên phần lớn Cd chứa trong bụi Zn.

Để tách Cd , người ta hòa tan bụi trong H₂SO₄ loãng , sau đó dùng Zn để khử ion Cd²⁺ :

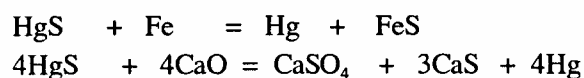


Để tinh chế Cd , người ta dùng phương pháp điện phân .

(3) Vì độ bền của HgO kém hơn nên thu được Hg từ HgS theo phản ứng :



người ta cũng dùng Fe hay vôi sống để điều chế Hg từ HgS :



Ngưng tụ hơi Hg , thu được Hg lỏng.

8.4. Tính chất lý học Zn, Cd, Hg và ứng dụng

(1) Ở dạng đơn chất cả ba kim loại đều có màu trắng bạc , nhưng để trong không khí ẩm bị phủ một lớp oxit mỏng. Một số hằng số lý học được nêu ở bảng 37 :

Bảng 37. Một số hằng số lý học quan trọng của Zn, Cd, Hg

Tính chất	Zn	Cd	Hg
Khối lượng riêng (g / cm ³)	7,14	8,64	13,55
Nhiệt độ nóng chảy (T _{nc} , °C)	419	321	-39
Nhiệt độ Sôi (T _s , °C)	907	767	357
Độ dẫn điện (so với Hg = 1)	16	13	1
Độ âm điện	1,6	1,7	1,9

• Cả ba kim loại này đều có khối lượng riêng lớn, có T_{nc} và T_s thấp hơn so với các kim loại nặng , vì vậy đều có độ bay hơi cao.

Với Zn , ở 353⁰C (gần với T_{nc} = 419⁰C) có áp suất hơi là 1,57.10⁻²

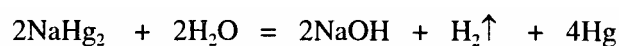
mmHg; với Cd, có áp suất hơi là $3,13 \cdot 10^{-2}$ mmHg ở 291°C (gần với $T_{nc} = 321^{\circ}\text{C}$). Riêng đối với Hg thì ở 20°C đã có áp suất hơi là $1,33 \cdot 10^{-3}$ mmHg.

- Vì ở điều kiện thường Zn khá giòn , nên không kéo dài được , nhưng khi đun nóng đến $100 - 150^{\circ}\text{C}$ lại dẻo và dai, khi đun nóng đến 200°C lại có thể tán được thành bột . Trái lại, Cd có thể rèn và kéo dài được .

(2) Về độc tính, Zn ở trạng thái rắn không độc, nhưng hơi của ZnO lại rất độc , còn các hợp chất khác của Zn lại không độc. Với Cd, ở dạng kim loại không độc , nhưng các hợp chất của Cd lại rất độc . Đặc biệt , thủy ngân rất độc , các muối của thủy ngân như clorua , nitrat cực kỳ độc Độc tính của thủy ngân gây ra tác hại làm tê liệt hệ thần kinh , giảm trí nhớ, viêm loét lợi răng Lượng thủy ngân cho phép cực đại trong không khí ở các nhà máy là 10^{-5} mg/lít. (3). Cả ba kim loại đều có khả năng tạo ra hợp kim với nhau và với các kim loại khác , đặc biệt là hợp kim của thủy ngân gọi là " hỗn hống " . Hỗn hống thường là những hợp chất của thủy ngân và kim loại đã hòa tan trong thủy ngân . Một số hỗn hống ở trạng thái lỏng, một số ở trạng thái rắn hoặc nhão. Hỗn hống của Na hoặc K là chất rắn tinh thể ; hỗn hống của Sn dùng tráng gương ...

- Nhiều kim loại dễ tạo ra hỗn hống như Au , Ag , Cu , Sn , Na, K ... một số không tạo ra hỗn hống như Mn, Fe , Ni ... bằng phương pháp trực tiếp khi hoà tan các kim loại đó trong thủy ngân , vì vậy người ta dùng bình bằng sắt để cất trữ thủy ngân .

- Mặc dù quá trình tạo ra hỗn hống là quá trình phát nhiệt , nhưng các kim loại trong hỗn hống không thay đổi tính chất hóa học của nó . Ví dụ hỗn hống natri khi tiếp xúc với H_2O vẫn tạo ra H_2 và NaOH nhưng êm dịu hơn :



Mặt khác, trong hỗn hống, có tồn tại các hợp chất của Hg với kim loại. Ví dụ :

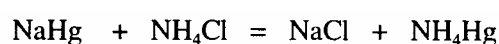
Với Li có các hợp chất Li_6Hg , Li_3Hg , LiHg , LiHg_2 , LiHg_3 .

Với Na có các hợp chất Na_3Hg , Na_3Hg_2 , NaHg , NaHg_4 , Na_7Hg_8 .

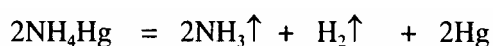
Với Ca có các hợp chất CaHg_3 , CaHg_5 , CaHg_{10} .

- Góc NH_4^0 cũng tạo ra hỗn hống với thủy ngân , khi cho hỗn hống natri tác dụng với dung dịch đậm đặc muối amoni .

Ví dụ :



Góc tự do NH_4^0 trong hỗn hống này bền hơn ở trạng thái tự do và phân hủy chậm hơn:

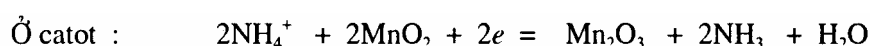
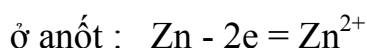


(4) Một lượng lớn Zn được dùng mạ lên sắt để bảo vệ cho sắt khỏi gỉ, trên bề mặt của lớp mạ có phủ một lớp mỏng cacbonat bazơ ($\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) bảo vệ cho kim loại.

- Một phần Zn dùng điều chế hợp kim như hợp kim với Cu. Một số hợp chất của kẽm dùng trong y khoa như ZnO dùng làm thuốc giảm đau dây thần kinh, chữa eczema, chữa ngứa ...

- ZnSO_4 dùng làm thuốc gây nôn, dùng làm thuốc sát trùng; dung dịch 0,1 - 0,5 % làm thuốc nhỏ mắt chữa đau kết mạc.

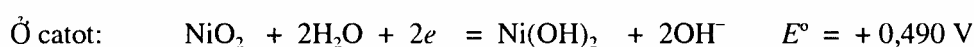
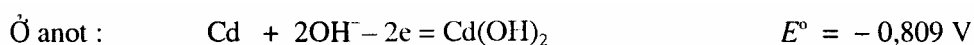
- Zn còn dùng để sản xuất các pin khô. Loại pin này gồm một vỏ ngoài bằng Zn đồng thời là anốt; ở giữa pin là một trụ bằng than chì đóng vai trò của catot. Ở giữa Zn và trụ than chứa hỗn hợp hồ nhão gồm MnO_2 , NH_4Cl và bột than. Phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực khi phóng điện như sau:



(5) Cadimi dùng để điều chế một số hợp kim dễ nóng chảy chẳng hạn hợp kim Wood nóng chảy ở 68°C gồm 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn và 12,5% Cd.

- Một lượng Cd pha lẫn vào Cu làm tăng tính bền của Cu nhưng không làm giảm tính dẫn điện.

- Một phần Cd dùng làm ắc quy Ni - Cd. Loại ắc quy này tốt hơn ắc quy khô là khi phóng hết điện có thể nạp lại như ắc quy chì. Trong loại pin này, Cd đóng vai trò của anốt, còn NiO_2 đóng vai trò của catot. Khi phóng điện, ở bề mặt điện cực xảy ra các quá trình sau:



Khi ắc quy Ni - Cd phóng điện có dòng với thế khoảng 1,2 - 1,3V.

(6) Một lượng lớn Hg dùng trong kỹ thuật điện, kỹ thuật ánh sáng, đèn thủy ngân cao áp, đèn thủy ngân thạch anh ...

- Dùng điều chế các hỗn hống có nhiều ứng dụng thực tế như hỗn hống có chứa 5,8% tali hóa rắn ở -60°C nên dùng chế tạo nhiệt kế có nhiệt độ thấp.

- Dùng trong y khoa để chữa một số bệnh. Quặng xinaba (cinnabar) thành phần chính là HgS , là một loại đá đỏ ở Trung Quốc nên gọi là Chu sa (hay Đan sa, Thần sa) dùng để chữa bệnh mắt ngủ, chữa tính hoảng hết; các hợp chất HgCl_2 , HgI_2 , HgO , HgCN chủ yếu để chữa bệnh giang mai và sát trùng. Tất cả đều là thuốc độc bảng A.

8.5. Tính chất hóa học của Zn, Cd, Hg

(1) Hoạt tính hóa học của các nguyên tố trong nhóm II B giảm dần khi khối lượng nguyên tử tăng. Trong dãy thế điện cực Zn và Cd đứng trước hidro, còn Hg sau hidro. Kẽm là nguyên tố kim loại trung bình, còn Cd thì kém hơn. Mặc dù là kim loại đứng sau hung, nhưng lại có hoạt tính hóa học cao là do Hg ở trạng thái lỏng làm cho phản ứng xảy ra dễ dàng hơn.

(2) Cả ba kim loại đều không phản ứng với H_2 , nhưng H_2 có khả năng tan trong Zn nóng chảy tạo ra dung dịch rắn.

(3) Khi tiếp xúc với không khí khô ở nhiệt độ thường, Zn, Cd và Hg đều không bị biến đổi, nhưng khi nung nóng thì Zn và Cd bị cháy nhanh hơn, còn Hg thì chậm hơn. Tất cả đều tạo ra oxit: ZnO, CdO, HgO.

- Cả ba kim loại đều phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh, với Zn và Cd thì phải đun nóng, còn với Hg xảy ra ngay ở nhiệt độ thường khi nghiền S bột với Hg; phản ứng tạo ra ZnS, CdS và HgS.

- Với Se và Te cũng có phản ứng trực tiếp tạo ra selenua và telurua tương ứng: MSe và MTe (M là Zn, Cd, Hg).

(4) Phản ứng trực tiếp với các halogen tạo ra các halogenua màu trắng trừ HgI_2 có màu đỏ.

(5) Cả ba kim loại đều không phản ứng trực tiếp với Ni, các hợp chất như Zn_3N_2 , Cd_3N_2 , Hg_3N_2 chỉ điều chế được bằng phương pháp gián tiếp.

- Khi đun nóng cả ba kim loại cùng với P trong ampun chân không, thì Zn phản ứng trực tiếp với P ở $400 - 450^\circ C$ tạo ra Zn_3P_2 ; Với có ở $450 - 500^\circ C$ tạo ra Cd_3P_2 ; với Hg ở nhiệt độ thấp hơn $275 - 300^\circ C$ tạo ra Hg_3P_2 .

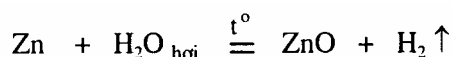
(6) Zn, Cd và Hg không phản ứng với C, Si, B và không tạo ra hợp chất, tuy nhiên cacbon hòa tan một ít trong Zn và Cd nóng chảy, khi để nguội cacbon thoát ra ở dạng than chì.

(7) Về mặt nhiệt động, Cd không đẩy được H_2 ra khỏi H_2O nguyên chất, nhưng Zn lại có khả năng đó khi so sánh thế điện cực chuẩn của Cd, Zn với.

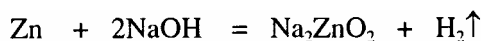
$E^0_{2H^+/H_2} (pH=7) = -0,413V$. Thực tế, khả năng đó của Zn lại không xảy ra vì trên

bề mặt đã bao phủ một màng oxit.

- Khi nung Zn trong luồng hơi nước tạo ra oxit kẽm:

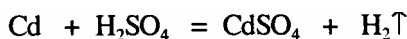


(8) Trừ Hg và Cd không phản ứng với dung dịch kiềm, còn Zn tan trong dung dịch kiềm đặc nóng tạo ra zincat:



Các zincat chỉ tồn tại trong dung dịch kiềm dư vì Na_2ZnO_2 bị thủy phân mạnh như Na_2SnO_2 hay NaAlO_2 , do đó trong dung dịch nước không phải là Na_2ZnO_2 mà là NaZn(OH)_3 , $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn(OH)}_6]$. Các hợp chất này đã tách được ở trạng thái rắn.

(9) Zn và Cd tan trong axit không có tính oxi hóa như HCl, H_2SO_4 loãng tạo ra H_2 ; còn Hg không phản ứng.

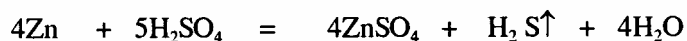
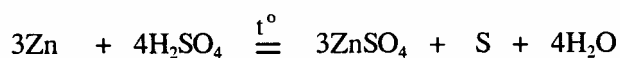


- Zn nguyên chất phản ứng rất chậm với axit loại trên, nhưng nếu cho thêm một vài giọt dung dịch CuSO_4 hoặc trong Zn có tạp chất là những kim loại kém hoạt động hơn thì phản ứng với axit xảy ra nhanh hơn. Nguyên nhân là ban đầu hiđro thoát ra trên bề mặt của Zn nguyên chất tạo ra một lớp màng mỏng cách ly kẽm với chất lỏng. Khi có tạp chất, sẽ hình thành nguyên tố Ganvani nên H_2 thoát ra tại các đốm tạp chất đó.

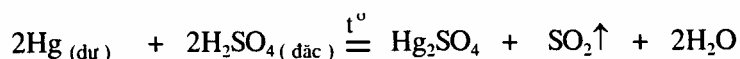
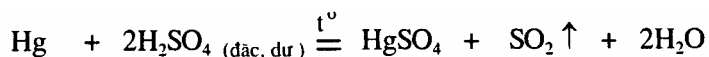
- Khi nhúng một thanh kẽm kỹ thuật (có chứa tạp chất) và một thanh kim loại khác (ví dụ Cu) vào dung dịch H_2SO_4 loãng để hình thành một pin điện, thanh Zn sẽ bị axit ăn mòn ngay cả khi pin hoạt động. Để khắc phục điều đó, người ta đã *hỗn hống hóa* bề mặt thanh kẽm; với thanh Zn đã bị hỗn hống chỉ thực sự ăn mòn khi pin hoạt động, do electron đã chuyển từ thanh Zn sang thanh Cu qua dây dẫn.

(10) Với axit có tính oxi hóa, cả ba kim loại đều bị ăn mòn.

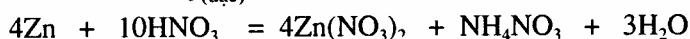
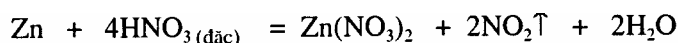
- Với H_2SO_4 đậm đặc và nóng, Zn và Cd sẽ phản ứng tạo ra SO_2 và S, còn với H_2SO_4 đặc nguội có thể tạo thành H_2S :



- Hg tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng tạo ra HgSO_4 nếu axit dư, khi Hg dư tạo ra Hg_2SO_4 :



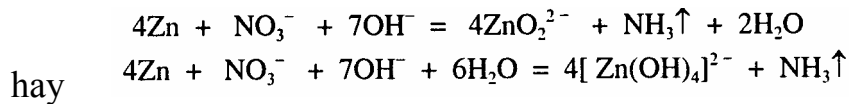
- Với HNO_3 đặc tác dụng với Zn ngoài NO_2 hay NO còn tạo ra N_2O ; nếu là HNO_3 loãng tạo ra muối amoni:



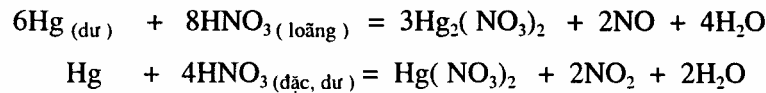
ion NO_3^- đóng vai trò là chất oxi hóa trong môi trường axit (H^+) tạo ra ion



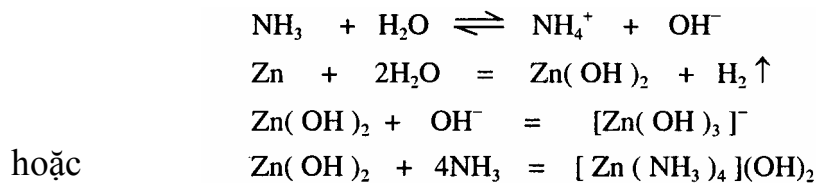
Còn trong môi trường kiềm, ion NO_3^- sẽ bị Zn khử thành amoniac :



• Với Hg, khi tác dụng với HNO_3 loãng tạo ra Hoạt thuật khí Hg dư; còn khi axit đặc dư tạo ra Hg(II) nitrat :



(11) Kẽm còn tan cả trong dung dịch amoniac, nhôm không có khả năng này, do các quá trình sau :

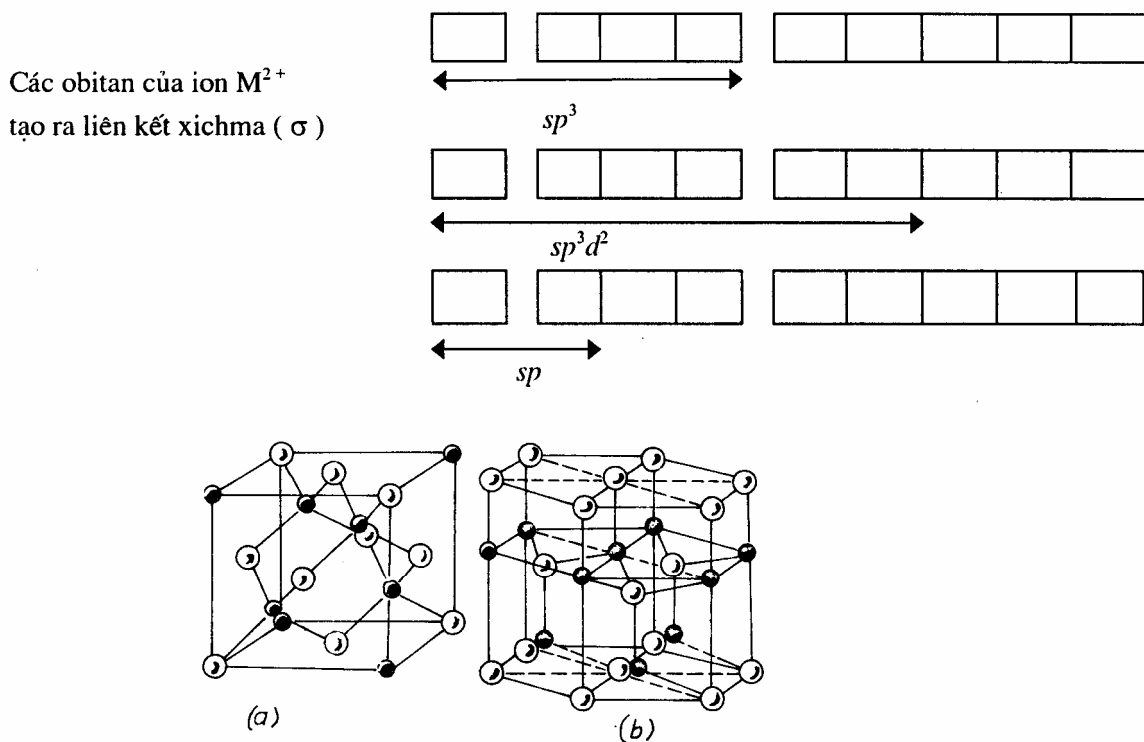


Không những thế, Zn còn tan cả trong dung dịch muối amoni đặc do quá trình thủy phân muối amoni tạo ra sản phẩm phá hủy màng bảo vệ !

8.6. Các hợp chất với số oxi hóa + 2

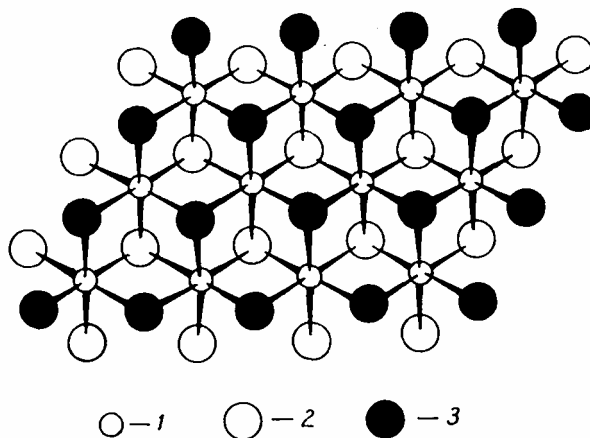
(1) Kẽm và cadimi tạo thành các hợp chất hóa trị II, còn thủy ngân ngoài hóa trị II còn tạo ra những hợp chất hóa trị I.

• Số phối trí đặc trưng của Zn (II) là 4 và của Cd (II) là 6, tương ứng với obitan lai hóa sp^3 (phân bố liên kết dạng hình bốn mặt) và sp^3d^2 (dạng tám mặt):



Hình 58. Liên kết dạng hình bốn mặt của ZnS:
(a) cấu trúc mạng lập phương của sphalerit (α -ZnS);
(b) cấu trúc mạng lục phương của wuxit (β -ZnS).

- Ví dụ các hợp chất như $K_2[Zn(OH)_4]$; $[Zn(OH)_2]_4SO_4$; $Zn(NH_3)_4Cl_2$; $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$; ZNO, ZNS, CdS, HgS đều có cấu hình bốn mặt ứng với dạng lai hóa sp^3 (hình 58).
- Còn các hợp chất như $[Cd(NH_3)_6(NO_3)_2]$; $[Cd(NH_3)_2Cl_2]$; CdO, CdBr₂, CdI₂ đều có cấu hình tám mặt ứng với dạng lai hóa sp^3d^2 (hình 59).



Hình 59. Cấu trúc lớp liên kết dạng hình tám mặt của MX_2 :

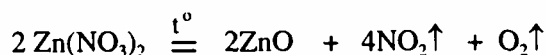
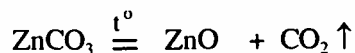
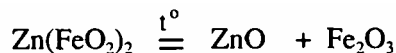
- (1) nguyên tử kim loại M;
- (2) (3) nguyên tử X; X phân bố phía trên và dưới mặt phẳng chứa nguyên tử M.

- Với các hợp chất của Hg(II) có dạng hình tuyến tính ứng với dạng lai hóa sp, chẳng hạn như $Hg(CN)_2$, $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$...

Sau đây xét một số hợp chất quan trọng của Zn(II), Cd(II), Hg(II).

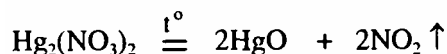
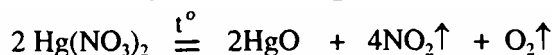
(2) Các oxit MO

- ZnO được điều chế bằng cách nung muối cacbonat, nitrat, ferit kẽm, hoặc nung bột kẽm trong không khí



- CdO được tạo ra khi nung bột Cd trong lượng khí O₂, tạo ra tinh thể màu đỏ nâu.

- HgO được điều chế bằng cách nhiệt phân muối nitrat Hg(II):



Hoặc bằng cách trộn dung dịch nóng HgCl₂ với K₂CO₃ hay Na₂CO₃:

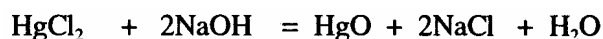


Đun nóng Hg trong không khí đến gần nhiệt độ sôi (T_s = 357°C) cũng tạo ra HgO :



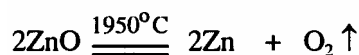
Hg thu được từ các phản ứng đều có màu đỏ.

Khi cho dung dịch kiềm dư tác dụng với dung dịch clorua hoặc nitrat Hg(II) tạo ra dạng HgO màu vàng :



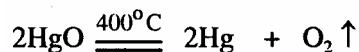
- Các oxit ZnO, CaO, HgO đều bền với nhiệt, độ bền giảm từ ZnO đến HgO.

Khi đun nóng, từ ZnO màu trắng, đến 250°C chuyển sang màu vàng chanh, khi để nguội lại trở về màu trắng ban đầu. Nung đến 1950°C thì bị phân hủy thành nguyên tố.



CdO bị thăng hoa ở khoảng 700°C, đến 1813 °C thì bị phân hủy.

Khi đun nóng HgO cũng có hiện tượng chuyển màu. Ví dụ khi đun nóng HgO màu đỏ, sẽ chuyển màu vàng, để nguội - trở lại dạng màu đỏ ban đầu. Nung đến 400°C HgO bị phân hủy thành đơn chất :

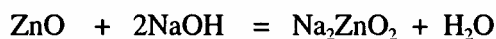
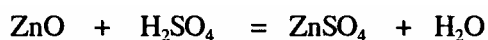


- Cả ba oxit hầu như không tan trong nước, riêng HgO có tan nhiều hơn so

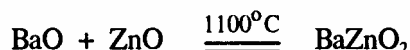
với ZnO và CdO; khi tan, HgO tạo ra môi trường kiềm yếu :



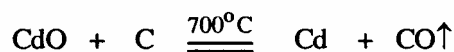
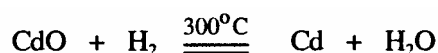
• ZnO là chất lưỡng tính, trong dung dịch axit tạo ra các muối clorua, sunfat kẽm, còn trong dung dịch kiềm dư tạo ra zincat :



Khi nung hỗn hợp gồm ZnO và BaO ở 1100°C tạo ra oxit kép Bao, ZnO hay BaZnO₂ :

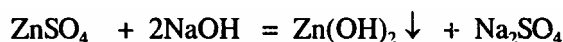


- CaO và HgO là những oxit bazơ.
- ZnO, CdO đều bị H₂ hoặc C khử thành kim loại :

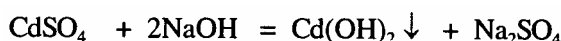


(3) Các hidroxit M(OH)₂

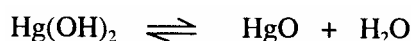
• Zn(OH)₂ tạo ra khi cho dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối kẽm; kết tủa tan trong kiềm dư:



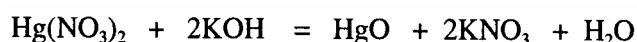
- Cd(OH)₂ cũng được điều chế tương tự, không tan trong kiềm dư:



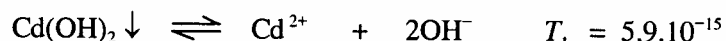
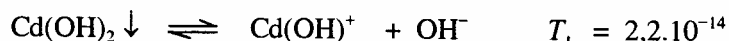
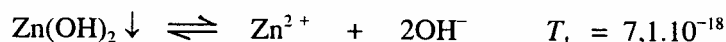
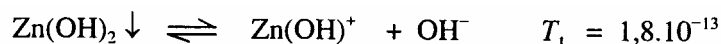
- Hg(OH)₂ rất không bền, cân bằng sau đây chuyển dịch mạnh sang phải :



Vì vậy khi cho muối Hg(II) tác dụng với dung dịch kiềm, tạo ra HgO :

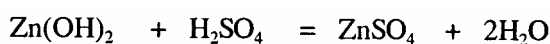


• Zn(OH)₂ và Cd(OH)₂ đều là chất kết tủa màu trắng, không tan trong nước; có tích số tan như sau :

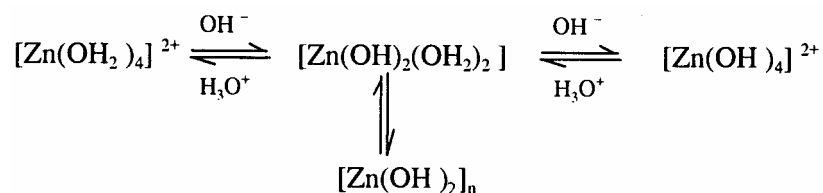


• Khi nung Zn(OH)₂ trên 100°C thì bắt đầu bị phân hủy thành ZnO và H₂O; với Cd(OH)₂ Sản phẩm thu được sau khi nung có màu sắc khác nhau phụ thuộc vào nhiệt độ. Ví dụ nung ở 350°C thu được oxit màu vàng xanh, còn ở 800°C là oxit màu xanh đen.

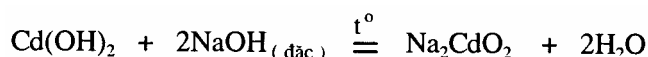
- Zn(OH)₂ có tính lưỡng tính, tan trong axit và kiềm :



Bản chất lưỡng tính của Zn(OH)_2 có thể mô tả theo sơ đồ :

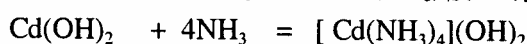
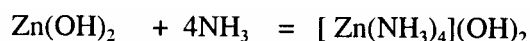


• Cd(OH)_2 cũng thể hiện tính axit nhưng rất yếu; dễ tan trong dung dịch axit, còn trong kiềm đặc khi đun sôi lâu mới tạo ra cađimat :



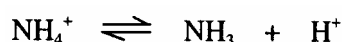
sản phẩm phản ứng đã tách được ở dạng rắn có thành phần $\text{Na}_2[\text{Cd(OH)}_4]$.

• Zn(OH)_2 và Cd(OH)_2 tan trong dung dịch amoniac do tạo ra phức chất :

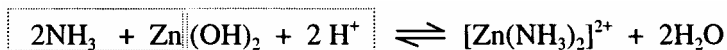


từ giá trị hằng số không bền của ion phức $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ và $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$ tương ứng là $3 \cdot 10^{-10}$ và $8 \cdot 10^{-8}$ cho thấy amoniacat của kẽm bền hơn.

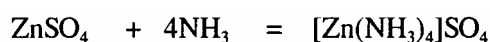
• Zn(OH)_2 cũng tan một phần trong dung dịch muối amoni. Cơ chế phản ứng như sau :



Khi có mặt của Zn(OH)_2 cân bằng trên sẽ chuyển sang phải :



• Những amoniacat như trên cũng được tạo ra khi cho các muối Zn^{2+} hay Cd^{2+} tác dụng với dung dịch amoniac, chẳng hạn :

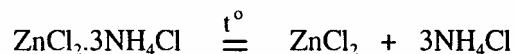


nhưng với $[\text{Hg(NH}_3)_4]^{2+}$ chỉ được tạo ra khi có lượng rất dư NH_3 và phải có mặt của muối amoni. Ví dụ hợp chất $[\text{Hg(NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ tạo ra dạng tinh thể trắng khi cho HgCl_2 tác dụng với dung dịch amoniac dư và dung dịch NH_4Cl đậm đặc.

(4) Các halogenua

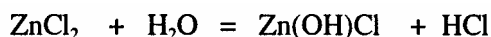
Trong các muối halogenua của kẽm, cađimi, thủy ngân thì có ứng dụng rộng rãi nhất là ZnCl_2 và HgCl_2 .

• ZnCl_2 khan được điều chế bằng cách hay nhất là đun nóng muối kép $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ trong luồng khí hiđro clorua khô :

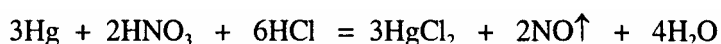


hoặc bằng cách cho luồng khí do hay HCl khô qua Zn nung nóng, hoặc bằng cách cho Zn hòa tan trong axit HCl , sau đó làm bay hơi dung dịch trong luồng

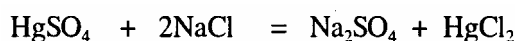
HCl (khí) để tránh hiện tượng thủy phân :



- Các muối halogenua khác của kẽm cũng điều chế tương tự.
- CdCl_2 được điều chế bằng cách nung Cd trong luồng khí clo; còn CdBr_2 cũng điều chế tương tự trong hơi brom, hoặc bằng cách cho Cd tác dụng với nước brom nóng. Người ta cũng có thể điều chế CdI_2 bằng cách cho CdO , CdCO_3 tan trong dung dịch HI loãng.
- HgCl_2 được điều chế bằng cách cho Hg tan trong nước cường thủy hoặc cho HgO tác dụng với HCl đun nóng :

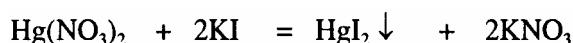


Trong công nghiệp điều chế bằng cách đun nóng hỗn hợp gồm HgSO_4 với NaCl :



HgI_2 là chất bột màu đỏ tạo ra khi nghiền Hg với I_2 .

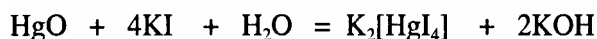
Cũng có thể tạo ra khi cho muối $\text{Hg(NO}_3)_2$ hay HgCl_2 tác dụng với dung dịch KI :



HgI_2 tan trong lượng dư KI nên lượng KI phản ứng phải được tính toán trước :



Cũng vì lý do đó, HgO cũng phản ứng với dung dịch KI :



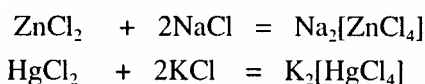
- Các muối halogenua của kẽm, cadimi, thủy ngân đều kết tinh ở dạng không màu, trừ HgI_2 màu đỏ, đa số tan trong nước. Dưới đây là độ hòa tan (mol / l H_2O) của các halogenua ở điều kiện thường:

	F	Cl	Br	I
Zn	5.10^{-5}	27	21	14
Cd	0,3	7	4	2,5
Hg	-	0,3	0,017	$1,3.10^{-4}$

Các muối florua ít tan trong nước, chứng tỏ cấu trúc của ZnF_2 và CdF_2 đều có năng lượng mạng lưới cao. Các muối clorua có độ tan lớn nhất và đặc biệt với ZnCl_2 lại có tính hút ẩm mạnh.

- Các halogenua của Hg(II) đều là những chất điện ly yếu, độ điện ly của HgCl_2 vào khoảng 0,1%.
- Về liên kết, florua là chất có liên kết ion, do đó đều nóng chảy ở nhiệt độ cao, còn các halogenua khác đều có bản chất cộng hóa trị.

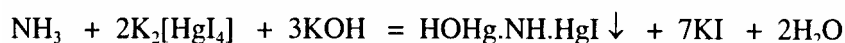
- Các halogenua của Zn(II), Cd(II), Hg(II), nhất là các clorua, bromua, iotua khi tác dụng với ion halogenua tạo ra phức halogenua tương ứng. Ví dụ :



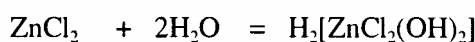
Trong dung dịch các muối halogenua của cadimi đều có chứa các con Cd^{2+} , CdX^+ , CdX_2^0 , CdX_3^- ...

Trong số các phức halogenua đó, có nhiều chất rất bền, ví dụ $[\text{HgBr}_4]^-$ và $[\text{HgI}_4]^{2-}$ có hằng số không bền là $2 \cdot 10^{-22}$ và $5 \cdot 10^{-31}$ tương ứng.

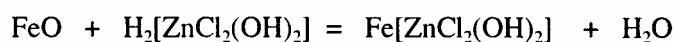
- Khi cho dung dịch KI vào dung dịch HgCl_2 đến khi kết tủa HgI_2 tan hết, sau đó cho thêm KOH, thu được dung dịch màu vàng gọi là thuốc thử Nette (Nessler) dùng để nhận biết amoniac và các muối amoni tạo ra kết tủa màu nâu đỏ :



- Dung dịch ZnCl_2 đặc phản ứng với H_2O tạo thành axit phức :

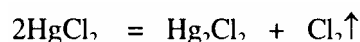


vì vậy người ta dùng dung dịch thu được sau khi cho Zn tác dụng với HCl (dung dịch ZnCl_2 đặc) trong kỹ thuật hàn thiếc để tẩy lớp oxit trên bề mặt của kim loại. Phản ứng xảy ra theo ví dụ sau :

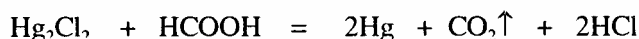
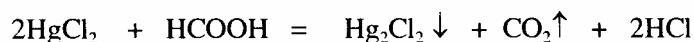
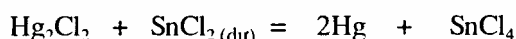
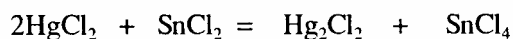
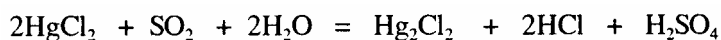


Khi tiếp tục nung nóng chỗ hàn, nước bay hơi, kim loại được phủ một lớp muối nóng chảy, ngăn cản sự oxi hóa kim loại, làm cho sự tiếp xúc giữa thiếc hàn với kim loại được tốt hơn.

- Các muối của Hg(II) đều có tính oxi hóa. Trong dung dịch, HgCl_2 bị phân hủy chậm tạo ra Hg_2Cl_2 màu trắng và clo :

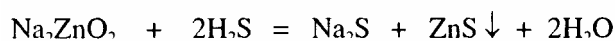


Cũng bị biến đổi tương tự khi tác dụng với chất khử :

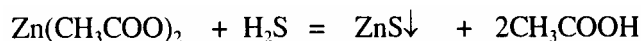


(5) Các sunfua

- ZnS là chất rắn màu trắng, được tạo ra khi cho H_2S qua dung dịch muối kẽm trong môi trường kiềm, hoặc bằng cách cho dung dịch muối amoni sunfua tác dụng với dung dịch muối kẽm:



Kết tủa ZnS không được hình thành khi cho H₂S tác dụng với dung dịch muối kẽm của axit mạnh (ví dụ HCl), vì ZnS tan trong axit mạnh. ZnS không tan trong CH₃COOH nên có thể cho Zn(CH₃COO)₂ tác dụng với H₂S :



- CdS cũng được điều chế bằng cách cho H₂S tác dụng với dung dịch muối cadimi. CdS có màu vàng chanh hoặc vàng đỏ tùy theo điều kiện kết tủa.

- HgS được biết dưới hai dạng : đen và đỏ. Dạng màu đen được tạo ra khi nghiền Hg với S hoặc khi cho H₂S đi qua dung dịch muối Hg(II). Kết tủa này màu trắng sau đó chuyển thành màu đỏ và cuối cùng chuyển thành màu đen.

- Khi HgS đen thăng hoa chuyển thành dạng HgS đỏ là dạng thường gặp trong thiên nhiên.

- Độ tan của các sunfua đó rất nhỏ. Dưới đây là giá trị tích số tan của chúng :

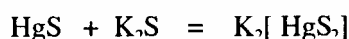
	α - ZnS	β - ZnS	CdS	HgS đỏ	HgS đen
Tích số tan T _t	2.10 ⁻²⁵	3.10 ⁻²⁵	1.10 ⁻²⁷	5.10 ⁻⁵⁴	2.10 ⁻⁵³

Độ tan trong nước giảm dần từ ZnS đến HgS. Độ tan trong axit cũng giảm tương tự:

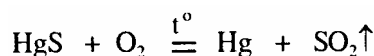
ZnS tan trong axit mạnh, không tan trong axit yếu.

CdS không tan trong HCl loãng, nhưng tan trong HCl đặc, trong HNO₃ loãng, trong H₂SO₄ loãng nóng.

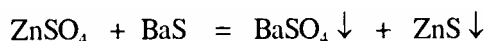
HgS chỉ tan trong HCl đặc sôi. Tan trong nước cường thủy tạo ra HgCl₂; tan trong dung dịch kiềm của natri hoặc kali sunfua tạo ra muối thio :



HgS đen tan trong HNO₃ tạo ra muối nitrat. Khi đun nóng trong không khí tạo ra thủy ngân và SO₂ :



- ZnS được dùng chế tạo sơn khoáng màu trắng, thường được dùng hỗn hợp với BaSO₄ gọi là *litopon*. Loại sơn này không bị hóa đen bởi H₂S và được điều chế theo phản ứng :

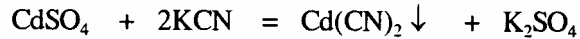


Khi nung ZnS vô định hình trong luồng khí H₂S tạo thành ZnS tinh thể. Dạng này khi có lẫn với một lượng nhỏ kim loại khác (như Cu) thì có tác dụng phát lân quang, nghĩa là sau khi chiếu sáng, nó tiếp tục phát sáng trong bóng tối.

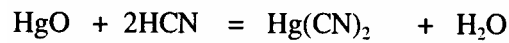
(6) Các xianua

- Các xianua Zn(CN)₂, Cd(CN)₂, Hg(CN)₂ được tạo ra khi cho dung dịch

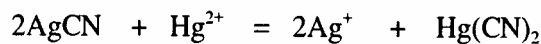
các muối M^{2+} tác dụng với dung dịch xianua của kim loại kiềm. Ví dụ :



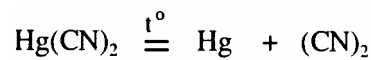
Với $Hg(CN)_2$ ngoài phương pháp trên còn có thể hòa tan HgO trong dung dịch HCN :



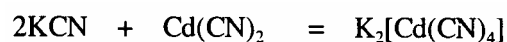
• $Zn(CN)_2$, $Cd(CN)_2$ thực tế không tan trong nước nên đã lắng xuống ở dạng kết tủa màu trắng, còn $Hg(CN)_2$ tan nhiều trong nước, nhưng không tạo ra ion Hg^{2+} vì độ điện ly của $Hg(CN)_2$ vô cùng nhỏ; vì vậy người ta có thể dùng một muối $Hg(II)$ để hòa tan những muối xianua không tan. Ví dụ :



Khi đun nóng đến $320^\circ C$, $Hg(CN)_2$ bị phân hủy thành xian :

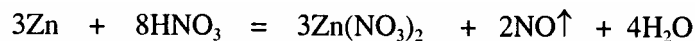


• Các xianua trên đều dễ tạo thành phức chất, phần lớn các phức chất đó đều dễ tan trong nước và đều bền ở dạng $[M(CN)_4]^{2-}$. Ví dụ :



(7) Các nitrat

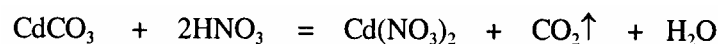
• $Zn(NO_3)_2$ được điều chế bằng cách cho Zn hạt, hoặc ZnO tan trong HNO_3 loãng:



kết tinh trong nước ở nhiệt độ thấp hơn $-18^\circ C$ và nóng chảy ở $+36,5^\circ C$.

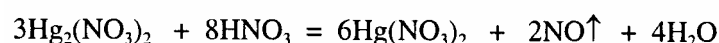
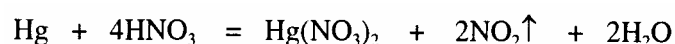
Tạo ra bốn dạng hydrat với 2; 4; 6; 9 phân tử H_2O . Dạng hydrat bền nhất là $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

• $Cd(NO_3)_2$ ở dạng tinh khiết được điều chế bằng cách cho $CdCO_3$ tan trong HNO_3 loãng :



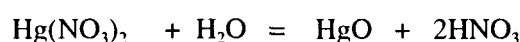
Ở nhiệt độ thường, đã tách ra dạng tinh thể hydrat hóa $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cũng tồn tại ở dạng 2; 9 phân tử H_2O).

• $Hg(NO_3)_2$ được điều chế bằng cách cho Hg tan trong HNO_3 dư hoặc cho $Hg_2(NO_3)_2$ tác dụng với HNO_3 loãng :



sau khi làm bay hơi dung ch, muối tách ra ở dạng hydrat $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$.

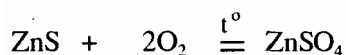
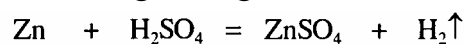
$Hg(NO_3)_2$ chỉ bền trong dung dịch khi có mặt của HNO_3 để tránh hiện tượng thủy phân. Trong dung dịch loãng, hoàn toàn bị phân hủy :



- Cả ba muối đều kết tinh màu trắng, đều dễ tan. Độ hòa tan trong 100 g H₂O ở 20°C với Zn(NO₃)₂.6H₂O là 118,4 g, còn với Cd(NO₃)₂.4H₂O là 153 g.

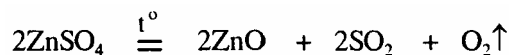
(8) Các sunfat

- ZnSO₄ được điều chế bằng cách cho vỏ bào kẽm tan trong dung dịch H₂SO₄ loãng, hoặc nung ZnS trong không khí :

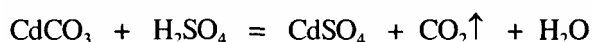
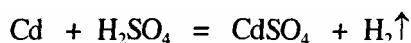


Khi làm bay hơi dưới 39°C, tinh thể tách ra ở dạng ZnSO₄.7H₂O. Tinh thể màu trắng, dễ tan trong nước. Ở 20°C, độ hòa tan là 54,4 g ZnSO₄.7H₂O trong 100 g H₂O.

Đề trong không khí dần dần bị lên hoa. ở 39°C nóng chảy trong nước kết tinh tạo ra dạng ZnSO₄.6H₂O. Mất nước kết tinh ở 250 - 270°C. Khi nung nóng đỏ, bị phân hủy:



- CdSO₄ được điều chế bằng cách hòa tan Cd hay CdCO₃ trong H₂SO₄ loãng :

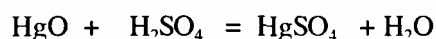


Từ dung dịch trong nước, thu được tinh thể hiđrat CdSO₄.7H₂O; CdSO₄.H₂O. CdSO₄ tan trong nước. Với sunfat của kim loại kiềm, CdSO₄ tạo ra muối kép, có công thức là : M₂SO₄.CdSO₄.6H₂O (M là kim loại kiềm).

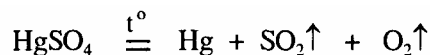
Khi nung đến 700°C, bắt đầu thăng hoa, đồng thời bắt đầu phân hủy. Ở 1000°C phân hủy rõ rệt thành CdO và SO₃:



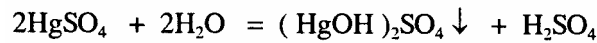
- HgSO₄ được điều chế bằng cách đun nóng rất cẩn thận H₂SO₄ đặc với Hg hoặc bằng cách hòa tan HgO trong H₂SO₄ :



Ở dạng khan có dạng hình vẩy trắng, khi có nước tạo thành tinh thể hiđrat HgSO₄. H₂O không màu. Khi đun nóng lúc đầu biến thành màu vàng, sau đó chuyển thành màu nâu, để nguội màu sẽ biến mất. Khi nung đến nhiệt độ nóng đỏ tạo thủy ngân :

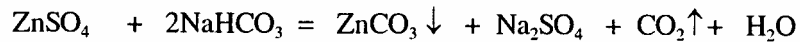
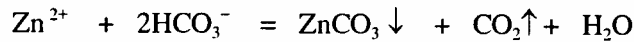


HgSO₄ tan ít trong nước lạnh, nhưng khi đun nóng dung dịch đến 25°C, tạo ra tinh thể muối bazơ màu vàng và H₂SO₄ tự do:



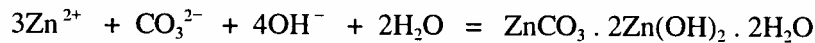
(9) Muối cacbonat

• ZnCO_3 được điều chế bằng cách cho dung dịch lạnh KHCO_3 hay NaHCO_3 đã bão hòa CO_2 tác dụng với dung dịch muối kẽm hoặc cho luồng khí CO_2 qua huyền phù Zn(OH)_2 trong nước tạo ra kết tủa trắng :



$$(T_f = 1,45 \cdot 10^{-11})$$

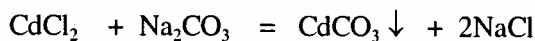
Nếu lại cho dung dịch cacbonat của kim loại kiềm tác dụng với muối kẽm thì tạo ra muối cacbonat bazơ, kết tủa màu trắng :



Thành phần của kết tủa phụ thuộc điều kiện phản ứng như $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

• Muối cacbonat không tan trong nước nhưng bị phân hủy dần thành muối cacbonat bazơ. Khi đun nóng đến 150°C , muối ZnCO_3 khô đã bắt đầu phân hủy thành CO_2 .

• CdCO_3 được điều chế bằng cách cho dung dịch muối cadimi tác dụng với dung dịch cacbonat kim loại kiềm hoặc amoni :



Kết tủa ở dạng vô định hình màu trắng, không tan trong nước ($T_f = 5,2 \cdot 10^{12}$). Muốn chuyển thành dạng tinh thể người ta đun nóng dạng vô định hình với dung dịch amoni cacbonat đến 170°C và sau đó làm lạnh từ từ.

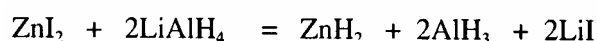
Khi đun nóng CdCO_3 bị phân tích thành CaO và CO_2 :



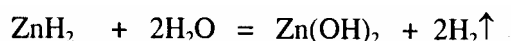
HgCO_3 chưa điều chế được. Khi cho K_2CO_3 vào dung dịch muối Hg(II) tạo ra kết tủa nâu $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$.

(10) Các hợp chất khác

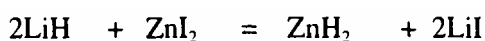
• Kẽm hidrua (ZnH_2) già được điều chế bằng cách cho ZnI_2 hoặc $\text{Zn(CH}_3)_2$ - dimetyl kẽm - tác dụng với LiAlH_4 :



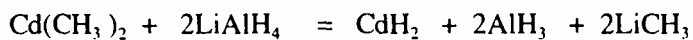
ZnH_2 là chất rắn, màu trắng, đun nóng đến 90°C đã bị phân hủy thành Zn và H_2 ; với H_2O - tạo ra Zn(OH)_2 :



ZnH₂ cũng đã được điều chế bằng cách cho ZnI₂ tác dụng với LiH trong ete :



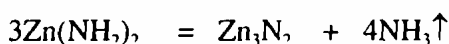
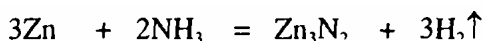
Cũng bằng phương pháp tương tự, người ta đã tổng hợp được cadimi hidrua CdH₂ và thủy ngân hidrua HgH₂ :



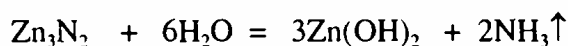
Quá trình tổng hợp các hợp chất trên đều được thực hiện ở nhiệt độ thấp, đặc biệt với HgH₂. Chất này ở nhiệt độ - 125°C đã bị phân hủy.

CdH₂ và HgH₂ đều là chất rắn màu trắng, dễ bị phân hủy hơn so với ZnH₂.

Kẽm nitrua Zn₃N₂ được điều chế bằng cách nung kẽm trong luồng khí amoniac ở 527 - 627°C cũng như khi nhiệt phân kẽm amit Zn(NH₂)₂ ở nhiệt độ 227°C :



Zn₃N₂ là chất bán dẫn điện, ở dạng bột màu xám nung nóng trong chân không bị phân hủy thành Zn và N₂ ở 350°C, bền trong không khí, bị H₂O phân hủy :



Cadimi nitrua Cd₃N₂ cũng được điều chế bằng cách nung cadimi amit Cd(NH₂)₂ trong chân không ở 180°C :



Cd₃N₂ là chất bột màu đen, bị H₂O phân hủy và nổ, phản ứng tương tự như trên.

Thủy ngân nitrua Hg₃N₂ lại được điều chế bằng cách cho luồng khí NH₃ nóng ở 120 - 170°C liên tục qua HgO vàng :



Hg₃N₂ là chất bột màu nâu thẫm, bị phân hủy gây nổ.

Kẽm cacbua ZnC₂ và cadimi cacbua CdC₂ được tạo thành khi đun nóng kim loại trong luồng khí axetilen, còn thủy ngân cacbua HgC₂ thu được khi cho C₂H₂ qua dung dịch muối thủy ngân.

8.7. Hợp chất thủy ngân (I)

Những hợp chất của thủy ngân mà trong thành phần phân tử có chứa nhóm - Hg - Hg - hoặc trong dung dịch có chứa ion phức tạp Hg₂²⁺ gọi là *hợp*

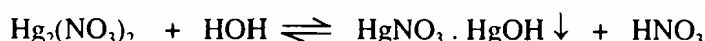
chất *thủy ngân* (I). Khoảng cách Hg - Hg biến đổi trong khoảng từ 2,5 - 2,7 Å.

Kẽm và cadimi cũng tạo ra các ion Zn^{2+} và Cd^{2+} nhưng hoàn toàn không bền.

Người ta đã biết được nhiều hợp chất Hg(I) như Hg_2O , các halogenua Hg_2X_2 và nhiều muối khác.

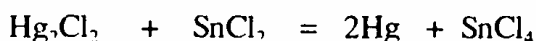
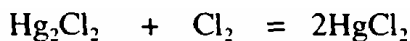
- Vì ion Hg_2^{2+} không màu nên đa số các hợp chất Hg(I) đều không màu. Hầu hết đều khó tan trong nước, chỉ có $Hg_2(NO_3)_2$ là dễ tan nên thường dùng làm chất ban đầu để điều chế các hợp chất Hg(I) khác.

- Các chất dễ tan thì điện li mạnh và bị thủy phân tạo ra muối bazơ. Ví dụ khi pha loãng $Hg_2(NO_3)_2$ sẽ có phản ứng :

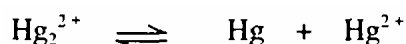


vì vậy phải axit hóa dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$ bằng HNO_3 .

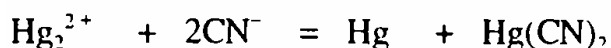
- Tùy theo điều kiện phản ứng, mà các hợp chất Hg(I) thể hiện tính oxi hóa hoặc khử. Ví dụ :



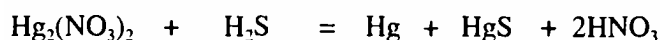
- Các hợp chất Hg(I) có khuynh hướng tự hủy thành Hg và hợp chất Hg(II) tương ứng, nghĩa là có cân bằng :



chẳng hạn xianua Hg(I) không tồn tại, và $Hg(CN)_2$ là chất điện ly rất yếu nên :



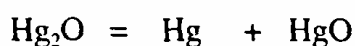
Cũng chính vì vậy, các hợp chất $Hg_2(CN)_2$ và Hg_2S không thể điều chế bằng phản ứng trao đổi do quá trình tự phân hủy nên xảy ra theo phương trình :



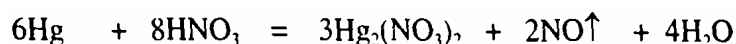
Dưới đây nêu phương pháp điều chế và một vài tính chất của một số hợp chất Hg(I) :

Oxit Hg_2O được tạo ra khi dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$ hay *calomen* Hg_2Cl_2 tác dụng với dung dịch kiềm mạnh sẽ hình thành chất bột Hg_2O màu đen. Tuy nhiên bằng phương pháp phân tích tia X là hỗn hợp gồm HgO và Hg ($HgO \cdot Hg$).

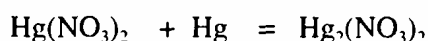
Hg_2O thực tế không tan trong nước. Khi đun nóng hoặc khi chiếu sáng mạnh, phân hủy theo phương trình :



$Hg_2(NO_3)_2$ được điều chế bằng cách hòa tan khi đun nóng thủy ngân dư trong HNO_3 :



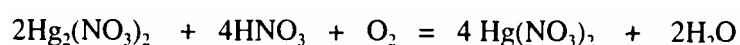
Cũng có thể thu được bằng cách cho thủy ngân tác dụng với dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ trong nước :



Kết tinh từ dung dịch trong nước tạo ra tinh thể hiđrat $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ không màu. Để trong không khí mất dần nước kết tinh và đến 70°C thì bắt đầu phân hủy.

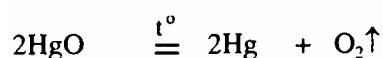
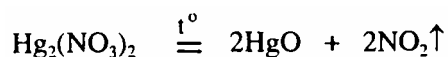
Rất dễ tan trong nước, trong dung dịch loãng bị thủy phân chậm khi lạnh, và nhanh hơn khi nóng tạo ra muối bazơ $\text{HgNO}_3 \cdot \text{HgO}$ hay $\text{Hg}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ có màu vàng chanh.

Dung dịch $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ có tính khử mạnh, để trong không khí bị oxi hóa thành $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:

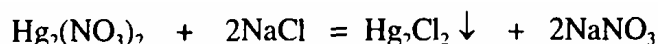


Vì vậy dung dịch $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ được bảo quản trong các lọ có chứa một ít thủy ngân.

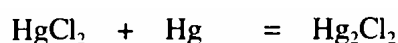
Thủy ngân (I) nitrat bị phân hủy khi đun nóng thành HgO và sau đó HgO phân hủy tiếp thành Hg :



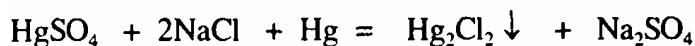
Hg_2Cl_2 (*calomen*) được điều chế bằng cách cho SO_2 qua dung dịch HgCl_2 đun sôi, hoặc bằng phản ứng trao đổi của $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ với NaCl :



Có thể bằng cách nghiền HgCl_2 với Hg trong cối bằng sắt :



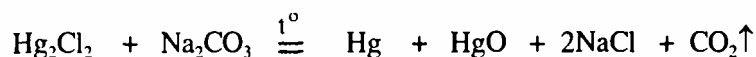
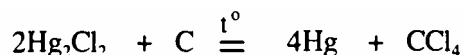
Cũng điều chế bằng cách hòa tan Hg trong H_2SO_4 nước muối sunfat, sau đó đun nóng với muối ăn và Hg :



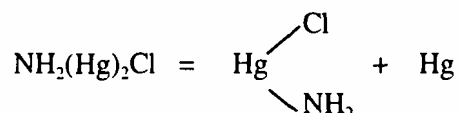
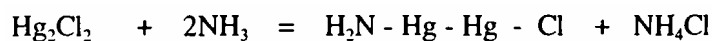
Cũng được điều chế bằng cách hòa tan Hg trong HNO_3 loãng tạo ra thủy ngân (I) nitrat sau đó cho thêm NaCl hoặc axit HCl .

Hg_2Cl_2 là chất bột màu trắng, hầu như không tan trong nước (2,1 mà trong 1 l H_2O ở 18°C). Hòa tan trong HNO_3 và trong nước cường thủy. Dưới tác dụng của ánh sáng, *calomen* sẫm lại dần do phân hủy một phần thành HgCl_2 và Hg . Khi đun nóng đến 383°C thì thăng hoa không nóng chảy, nhưng khi nung trong ống hàn kín thì nóng chảy ở 525°C (có phân hủy một phần thành HgCl_2 và Hg) tạo ra chất lỏng màu nâu đỏ.

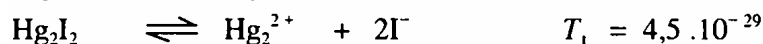
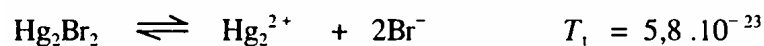
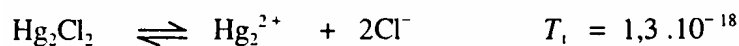
Khi đun nóng với C hoặc Na₂CO₃ thì bị khử đến thủy ngân kim loại :



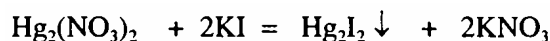
Một trong những phản ứng quan trọng của Hg₂Cl₂ (Cũng như các muối Hg₂ + khác) là phản ứng phân hủy Hg₂ + do NH₃ làm cho cân bằng Hg₂ + Hg₂ + Hg chuyển dịch mạnh sang phải gần như tức thời, tạo ra hợp chất amida không tan trong nước, còn Hg thoát ra ở dạng màu đen :



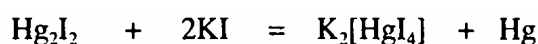
Nói chung, các muối halogenua của Hg(I) đều khó tan trong nước. Tích số tan ứng với quá trình sau đây có giá trị :



Hg₂F₂ tan nhiều hơn và bị thủy phân. Hg₂Cl₂ Và Hg₂Br₂ không màu, còn Hg₂I₂ có màu vàng đậm; còn khi mới kết tủa từ dung dịch Hg₂(NO₃)₂ với KI thì có màu vàng xanh :



nếu KI dư, kết tủa sẽ tạo thành ion phức :



Nói chung các halogenua của Hg(I) đều ít bền, độ bền giảm từ Hg₂Cl₂ đến Hg₂I₂

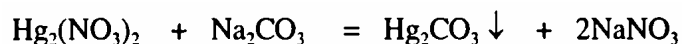
Hg₂SO₄ được điều chế bằng cách cho lượng dư Hg tác dụng với H₂SO₄ đặc hoặc bằng cách cho Hg₂(NO₃)₂ tác dụng với H₂SO₄ loãng :



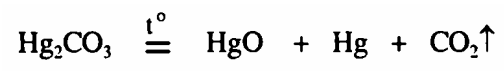
Hg₂SO₄ là chất rắn màu trắng, kết tủa hầu như không tan trong nước và trong H₂SO₄ loãng.

Trong dung dịch loãng (dư H₂O), Hg₂SO₄ bị thủy phân tạo ra muối bazơ sunfat không tan màu vàng xanh.

Hg₂CO₃ tạo ra khi cho lượng dư dung dịch Na₂CO₃ tác dụng với dung dịch muối Hg(I).



Hg₂CO₃ là chất kết tủa màu vàng, đun nóng đến 100 - 130°C hoặc chiếu sáng, bị phân hủy :



CHƯƠNG 9

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VIB

(CROM - MOLIPĐEN - VONFRAM)

9.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIB

(1) Ba nguyên tố Cr (Chromium); Mo (Molibdenium); W (Wolframium) là các nguyên tố thuộc họ *d* trong các chu kỳ 4; 5; 6 thuộc bảng tuần hoàn.

Crom được nhà hóa học người Pháp là Vôcolanh (N. Vauquelin) tìm ra năm 1779; năm 1782 - nhà hóa học Thụy Điển là Hienmơ (P. Hjelm) điều chế được molipđen; còn vonfram lại do nhà hóa học Thụy Điển là Sao (K. Scheele) và các nhà hóa học Tây Ban Nha là anh em Đêluia (d' Elluyar) tìm ra đồng thời vào cuối thế kỷ 18 vào khoảng các năm 1781 - 1783.

Nguyên tử khối, số thứ tự nguyên tố, sự phân bố electron và trạng thái hóa trị của ba nguyên tố như sau :

Nguyên tố	Kí hiệu	Số TT	Nguyên tử khối	Phân bố electron						Hóa trị
				2	8	13	1			
Crom	Cr	24	51,996	2	8	13	1			I, II, III, IV, V, VI,
Molipđen	Mo	42	95,940	2	8	18	13	1		II, III, IV, V, VI
Vonfram	W	74	183,850	2	8	18	32	12	2	II, III, IV, V, VI

(2) Lóp (n - 1)d chưa hoàn chỉnh nên có nhiều trạng thái hóa trị.

Bậc oxi hóa dương cao nhất là +6 tương tự như nguyên tố nhóm VIA. Đặc biệt là crom - nguyên tố điển hình của nhóm VIB - có nhiều tính chất giống lưu huỳnh, cả hai đều tạo ra oxit XO₃ (CrO₃ và SO₃), đều là oxit axit và đều có axit tương ứng là H₂SO₄ và H₂CrO₄; Cả hai cũng đều tạo hợp chất SO₂Cl₂ và CrO₂Cl₂ đều có bản chất cộng hóa trị. Cả hai nguyên tố đều tạo ra muối dạng M₂X₂O₇ là muối đisunfat (ví dụ Na₂S₂O₇) và đicromat (Na₂Cr₂O₇).

Ngoài ra, crom cũng có nhiều tính chất giống nhôm và sắt, chẳng hạn crom và nhôm tạo ra oxit và hidroxit lưỡng tính; muối Cr(II) tương tự muối Fe(II) ví dụ CrCl₂ và FeCl₂; cả crom và sắt đều tạo ra muối có màu, ví dụ ferat K₂FeO₄ màu đỏ; cromat K₂CrO₄ có màu vàng. Những tính chất giống nhau, tạo ra hợp chất tương tự nhau, đều có liên quan đến bán kính của ion trung tâm ($r_{S^{6+}} = 0,34 \text{ \AA}$; $r_{Cr^{6+}} = 0,35 \text{ \AA}$; $r_{Fe^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$; $r_{Cr^{2+}} = 0,84 \text{ \AA}$; $r_{Al^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$ (hoặc

0,62Å); $r_{Fe^{3+}} = 0,67\text{Å}$; $r_{Cr^{3+}} = 0,64\text{Å}$).

(3) Mặc dù có một số tính chất giống với nguyên tố nhóm VIA, nhưng vì cả ba nguyên tố này đều có một electron s nằm ngoài vỏ d (cả $2e$ ở vonfram) nên có tính dương điện hơn và lớp vỏ $(n - 1)d$ cũng dễ biến dạng hơn so với các nguyên tố nhóm VIA.

Một số đặc điểm nguyên tử của ba nguyên tố trên nêu ra ở bảng 38.

Bảng 38. Một số đặc điểm của Cr - Mo - W

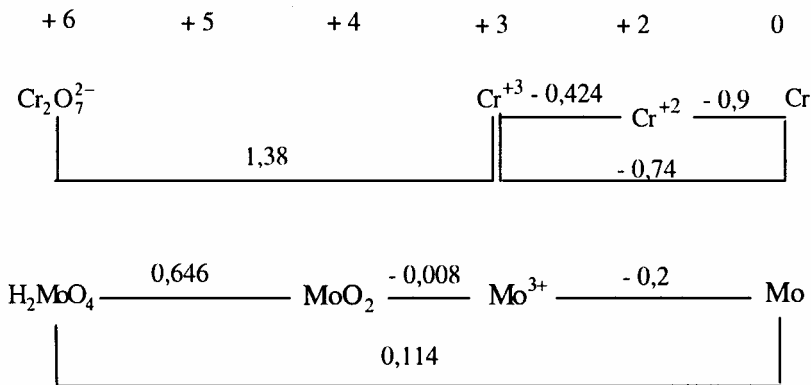
	Cr	Mo	W
Electron hóa trị	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^5 6s^2$
Bán kính nguyên tử (Å)	1,27	1,39	1,40
Bán kính ton M^{2+} (Å)	0,83	-	-
Bán kính ton M^{3+} (Å)	0,64	-	-
Bán kính ton M^{4+} (Å)	-	0,68	0,88
Bán kính ton M^{6+} (Å)	0,35	0,65	0,65
Thế ion hóa I_1 (eV)	6,704	7,10	7,98

(4) Từ bảng 38, ta thấy bán kính nguyên tử tăng từ Cr - Mo, nhưng hầu như không đổi khi chuyển từ Mo đến W. Điều đó đã được giải thích là do hiện tượng nén lanthanit của các nguyên tố họ lantan ở phía trước W. Do vậy, molipđen và vonfram có tính chất gần nhau hơn so với crom.

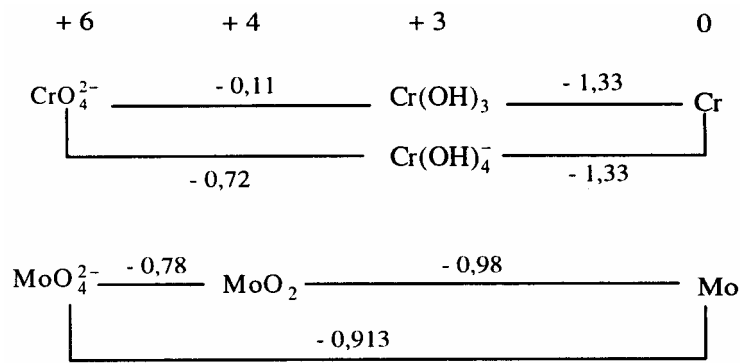
Cũng chính do sự co lớp vỏ electron, nên thế ion hóa tăng, đặc biệt tăng mạnh khi chuyển từ Mo đến W.

(5) Khi so sánh thế điện cực chuẩn có thể thấy được crom và molipđen đều là kim loại có hoạt tính trung bình. Crom đứng sau mangan và trước sắt, còn molipđen đứng trước thiếc. Dưới đây là sơ đồ thế điện cực của crom và molipđen:

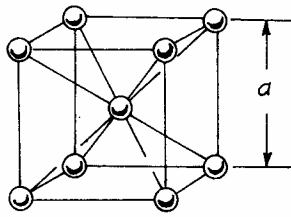
Trong môi trường axit :



Trong môi trường bazơ :



(6) Về mặt cấu tạo tinh thể, cả ba kim loại Cr - Mo - W đều kết tinh theo kiểu lập phương tâm khối(hình 60) :



Với Cr : α : 2,8846 Å
 Mo : α = 3,1464 Å
 W : α = 3,1650 Å

Hình 60. Cấu tạo tinh thể của Cr - Mo - W.

9.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) sự phân bố các nguyên tố nhóm VIB trong vỏ quả đất ứng với thành phần thạch quyển như sau :

Nguyên tố	% tổng số nguyên tử	% khối lượng
Cr	-	$6 \cdot 10^{-3}$
	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
W	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Trong vỏ quả đất, khoáng vật chủ yếu của crom là quặng sắt cromit [FeCr_2O_4 hay $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$] và quặng croisit hay chì cromat (PbCrO_4); của molipđen là quặng molipđenit (MoS_2); còn vonfram là quặng vonframit (FeWO_4 và MnWO_4), quặng silit (CaWO_4), quặng tonsit (PbWO_4), đôi khi còn gặp trioxit WO_3 tự do trong quặng tungstít. Ở Việt Nam có khoáng sản cromit ở Cổ Địnhh (Thanh Hóa).

(2) Trong cơ thể sống, chủ yếu là thực vật có chứa khoảng 10 - 4 % crom (theo khối lượng) và $1 \cdot 10^{-5}$ molipđen (theo khối lượng).

(3) Trong nước của đại dương(mg/1l nước biển), có $5 \cdot 10^{-5}$ mg crom; 0,01 mg molipđen ở dạng MoO_4^{2-} ; còn vonfram chiếm $1 \cdot 10^{-4}$ và ở dạng WO_4^{2-} .

(4) Trong mẫu đá ở Mặt Trăng, các kim loại Cr, Mo, W có hàm lượng như sau :

Nguyên tố	Hàm lượng trung bình (số gam /1 g mẫu đá)		
	Apollo - 11	Apollo -12	Luna - 6
Cr	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
Mo	$0,5 \cdot 10^{-6}$	-	-
W	$0,3 \cdot 10^{-6}$	-	-

(5) Crom có 10 đồng vị, các đồng vị thiên nhiên là ^{50}Cr (4,31%); ^{52}Cr (83,76%); ^{53}Cr (9,55%); ^{54}Cr (2,38%). Trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ^{51}Cr có chu kỳ bán hủy là 28 ngày đêm, và đồng vị kém bền nhất là ^{47}Cr có chu kỳ bán hủy là 0,4 giây.

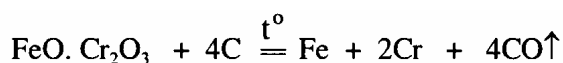
Molipđen có 16 đồng vị, bảy đồng vị bền gặp trong thiên nhiên là ^{92}Mo (15,86%); ^{94}Mo (9,12%); ^{95}Mo (15,7%); ^{96}Mo (16,5%); ^{97}Mo (9,45%); ^{98}Mo (27,75%); ^{100}Mo (9,62%). Trong các đồng vị phóng xạ thì ^{93}Mo bền nhất với chu kỳ bán hủy lớn hơn 2 năm; còn đồng vị kém bền nhất là ^{91}Mo có chu kỳ bán hủy là 66 giây.

Vonfram có năm đồng vị thiên nhiên là ^{180}W (0,135%); ^{182}W (26,4%); ^{183}W (14,4%); ^{184}W (30,6%); ^{186}W (8,4%). Đồng vị phóng xạ bền nhất là ^{181}W với chu kỳ bán hủy là 145 ngày đêm.

9.3. Điều chế Cr, Mo, W

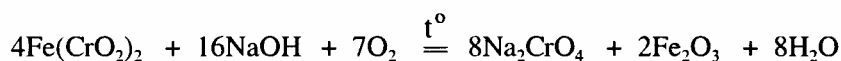
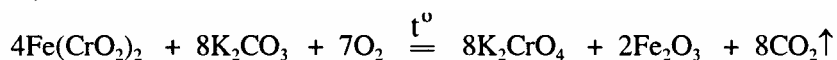
- Trong thực tế, thường được luyện thành các hợp kim với sắt có giàu các kim loại đó, như hợp kim ferocrom (chứa 30-60% crom); hợp kim feromolipđen (chứa 50-75% Mo) và hợp kim ferovonfram (chứa 50 - 80% W).

- Để điều chế hợp kim cacbon - ferocrom người ta đã dùng cacbon để khử trực tiếp quặng cromit trong lò điện hoặc lò Xi men Mactanh (Siemens - Martin):

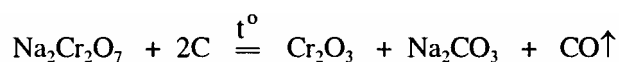


- Để điều chế kim loại tinh khiết, thì nguyên tắc chung là chuyển các loại quặng trên thành oxit, sau đó dùng Al hoặc hidro để khử ở nhiệt độ cao.

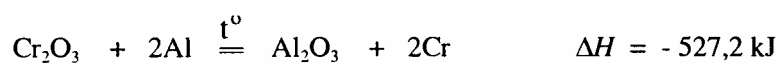
- Để điều chế crom tinh khiết người ta đã nung nóng chảy quặng cromit sắt - (sau khi đã làm giàu) - với NaOH hoặc K_2CO_3 và oxi hóa bằng oxi để chuyển Cr(III) thành CrO_4^{2-} ở 1000 - 1300°C:



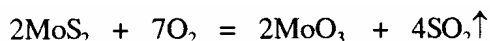
Hòa tan hỗn hợp trong nước rồi axit hóa tạo ra bicromat, sau đó dùng cacbon để khử natri bicromat tạo thành Cr_2O_3 :



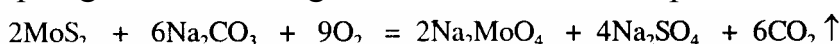
oxit tạo thành được khử đến crom bằng phương pháp nhiệt nhôm; H_2 không khử được Cr_2O_3 :



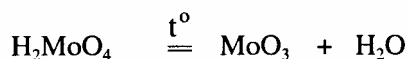
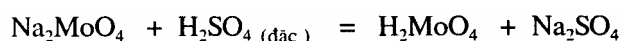
• Quặng molipđenit sau khi đã làm giàu có khoảng trên 70% MoS_2 . Để chuyển thành oxit MoO_3 người ta đốt cháy quặng theo phương trình :



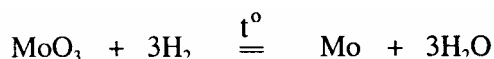
hoặc nung quặng với xoda trong lò lửa tạo ra natri molipđat :



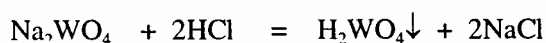
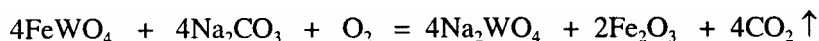
chuyển hóa natri molipđat thành axit H_2MoO_4 không tan, sau đó nung kết tủa H_2MoO_4 tạo thành MoO_3 :



sau đó khử MoO_3 bằng hiđro hoặc bằng than:



• Từ quặng vonframit FeWO_4 người ta cũng điều chế được vonfram bằng cách nung quặng với xoda sau đó cho tác dụng với HCl tạo ra axit vonframíc màu vàng :



sau khi nung kết tủa, khử WO_3 bằng hiđro hoặc bằng than :



Quá trình thoát ra một nhiệt lượng rất lớn, làm cho vonfram nóng chảy, sản phẩm thu được ở dạng bột.

9.4. Tính chất lý học của Cr, Mo, W và ứng dụng

(1) Ở trạng thái đơn chất, crom, molipđen, vonfram đều là những kim loại màu trắng bạc. Một số hằng số lý học của Cr, Mo, W được trình bày trong bảng 39.

• Cả ba kim loại đều có khối lượng riêng rất lớn, rất khó nóng chảy và khó bay hơi. Dẫn điện kém trong đó crom dẫn điện kém nhất chỉ bằng 10% độ dẫn điện của Au và 6,8% độ dẫn điện của bạc.

• Các kim loại Cr, Mo, W và các hợp chất của chúng đều đặc biệt các hợp chất có bậc oxi hóa cao như cromat, đicromat, trioxit của molipđen và các

molipđat, các dung dịch vonfram.

(2) Cả ba kim loại đều có khả năng tạo thành hợp kim đặc biệt với sắt tạo ra các loại thép đặc biệt.

Bảng 39. Một số hằng số lý học quan trọng của Cr. Mo. W

	Cr	Mo	W
Khối lượng riêng (g/cm^3)	7,2	10,2	19,3
Nhiệt độ nóng chảy ($T_{nc}, ^\circ\text{C}$)	1875	2620	3380
Nhiệt độ Sôi ($T_s, ^\circ\text{C}$)	2430	4800	6000
Độ dẫn điện (so với Hg = 1)	4	20	18
Độ âm điện	1,6	1,8	1,7

- Crom được dùng để mạ các dụng cụ bằng kim loại cần có sức chịu đựng tốt, thường dùng phương pháp điện phân với lớp mạ có chiều dày khoảng 0,5 mm. Thép crom chế tạo bằng cách cho hợp kim ferocrom vào thép; loại thép này cứng hơn và dẻo hơn so thép thường, dùng chế tạo các dụng cụ quay nhanh; thép không gỉ (stainless - steel) chứa 12% crom và 0,7% niken. Thép crom - niken (nichrome) chứa 6% ni ken, 25% sắt và 15% crom có nhiệt độ nóng chảy cao, dẫn điện cao, không bị oxi hóa bởi không khí, được dùng trong công nghiệp điện.

- Molipđen kim loại được dùng trong kỹ thuật điện chân không, để chế tạo chân bóng đèn điện.

- Vonfram có nhiệt độ nóng chảy cao nên được dùng làm dây tóc bóng đèn điện; dùng chế tạo hợp kim rất cứng để sản xuất các loại dụng cụ cắt gọt, khoan. v.v..

9.5. Tính chất hóa học của Cr, Mo, W

Hoạt tính hóa học của các kim loại nhóm này giảm từ crom đến vonfram, do đó khả năng phản ứng với các chất giảm dần.

(1) Cả ba kim loại đều không phản ứng trực tiếp với H_2 , nhưng tạo ra dung dịch rắn ở các nhiệt độ khác nhau.

(2) Ở điều kiện thường không phản ứng với oxi, nhưng khi đốt trong không khí thì crom tạo ra Cr_2O_3 ; molipđen và vonfram tạo ra MoO_3 và WO_3 .

- Khi nung hỗn hợp gồm bột crom với bột lưu huỳnh trong ampun thu các sunfua có thành phần khác nhau như CrS , Cr_2S_3 , Cr_3S_4 , Cr_5S_6 , Cr_7S_8 .

Cũng tương tự, khi nung Mo và W với S sản phẩm tạo ra là Mo, MoS_3 và WS_2 , WS_3 .

- Với Selen và telur cũng có phản ứng trực tiếp. Sản phẩm của phản ứng tổng hợp từ các nguyên tố có thành phần ứng với các bậc oxi hóa khác nhau của

ba kim loại đó :

Với Cr tạo ra CrSe, Cr₂Se₃, CrSe₄, CrTe.

Với Mo tạo ra MoSe, Mo₂Se₃, MoSe₂, MoSe₃, Mo₂Te₃, MoTe₃.

Với W tạo ra WSe₂, WSe₃, WTe₂.

Tất cả các hợp chất trên - trừ hợp chất của crom - đều bền trong dung dịch axit loãng và axit không có tính oxi hóa ở nhiệt độ trong phòng.

(3) Với các halogen, phản ứng xảy ra có mức độ khác nhau phụ thuộc vào hoạt tính của các kim loại và các halogen; cả ba kim loại đều phản ứng trực tiếp với flo ngay cả khi nguội; với clo phải đun nóng; molipden không phản ứng với iot; còn vonfram không phản ứng với cả brom và iot.

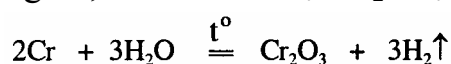
(4) Khi nung bột crom trong khí quyển nitơ tạo ra Cr₂N ở 900°C và CrN ở 1200°C.

Vonfram tác dụng với nơ khí nung ở 2800°C tạo ra WN₃.

- Photpho cũng phản ứng trực tiếp với ba kim loại khi nung trong chân không, trong ampun bằng thạch anh tạo ra các hợp chất như CrP, MoP, WP; Cr₃P, Mo₃P; CrP₂, MoP₂, WP₂...

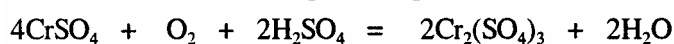
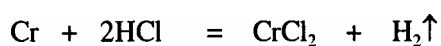
(5) Phản ứng trực tiếp với cacbon tạo ra Cr₂C₃; Mo₂C, W₂C; MoC, WC khi nung các kim loại đó với cacbon ở nhiệt độ cao; với silic tạo ra CrSi, Cr₃Si, CrSi₂; Mo₃Si, MoSi₂; W₃Si, WSi₃... cũng ở nhiệt độ cao.

(6) Vì trên bề mặt có lớp oxit có hoạt tính hóa học kém rất mỏng và bền vững che chở cho kim loại, nên ở nhiệt độ thường, crom rất bền về mặt hóa học. Khi nung đến nhiệt độ nóng đỏ, crom khử được H₂O tạo ra hiđro :

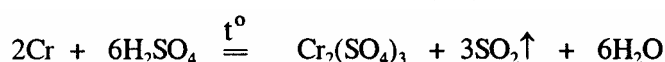


Mo và W cũng có khả năng đó.

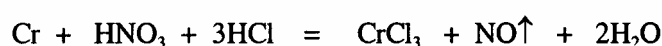
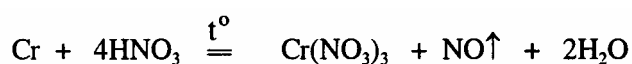
- Crom hòa tan trong HCl và H₂SO₄ loãng nóng tạo muối Cr(II) màu xanh lam, sau đó muối Cr(II) bị oxi của không khí oxi hóa tạo ra muối crom(III) màu xanh lá cây :



H₂SO₄ đặc hòa tan crom tạo ra muối Cr(III) và SO₂ :



HNO₃ đặc hoặc loãng và nước cường thủy - khi nguội - không tác dụng với crom, khi đun nóng tác dụng yếu, khi đun sôi phản ứng xảy ra mạnh tạo ra muối crom (III) :



Nguyên nhân gây ra tính bền của crom trong các loại axit trên là do đã tạo ra lớp oxit bảo vệ bề mặt kim loại nên đã gây ra " *tính thụ động* " của crom.

• Tác dụng với dung dịch muối của những kim loại có thế tiêu chuẩn cao hơn tạo thành muối Cr(II) :

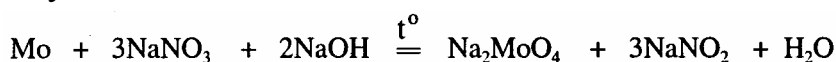


(7) Ở điều kiện thường, molipđen không phản ứng với axit loãng, nhưng khi đun nóng lại tan dần :



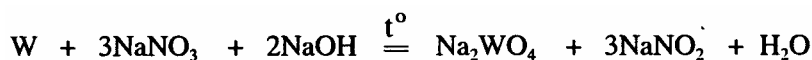
• Molipđen cũng bị " thụ động hóa" bởi HNO₃; cũng tan trong H₂SO₄ đặc và sôi, tan mạnh trong nước cường thủy và trong hỗn hợp gồm HF và HNO₃.

• Molipđen không tan trong dung dịch kiềm nhưng phản ứng rất chậm với kiềm nóng chảy khi có mặt của chất oxi hóa :



(8) Vonfram rất bền đối với axit, do tính thụ động của W, ngay cả HNO₃ đặc hoặc nước cường thủy cũng chỉ phản ứng được trên bề mặt. Tan chậm trong hỗn hợp gồm axit HF và HNO₃.

• Vonfram phản ứng mạnh với NaNO₃ trong NaOH nóng chảy :



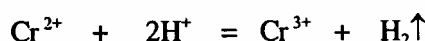
9.6. Các hợp chất với số oxi hóa +2

Như đã nêu ở 9.1, crom - molipđen - vonfram có các bậc oxi hóa từ 1 đến 6, trong đó crom tạo ra những hợp chất bền và có nhiều ứng dụng thực tế là các dẫn xuất Cr(III) và Cr(VI); còn với Mo và W là các dẫn xuất của Mo(VI) và W(VI).

Người ta chỉ biết được một số ít các hợp chất ứng với bậc oxi hóa +2 như CrO màu đen; Cr(OH)₂ màu vàng; CrS màu đen, CrCl₂ màu trắng...

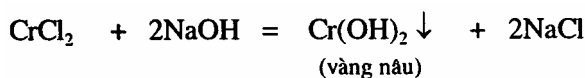
(1) Trong dung dịch, ion Cr²⁺ có màu xanh nhạt. Các hợp chất của Cr(II) đều có tính khử, dễ bị oxi hóa thành Cr(III), do đó đều là tác nhân khử tốt.

Ion Cr²⁺ có tính khử mạnh đến mức có thể khử được ion H⁺ theo phương trình :



Trong dung dịch ion Cr²⁺ ở dạng [Cr(H₂O)₆]²⁺ với cấu trúc tám mặt.

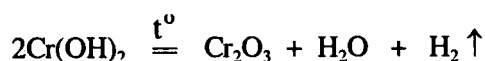
(2) Crom(II) oxit (CrO) được điều chế bằng cách phối hỗn hợp crom trong không khí, nhưng không thể thu được khi nung crom (II) hiđroxít Cr(OH)₂. Hiđroxít này tạo ra khi cho muối Cr(II) tác dụng với dung dịch kiềm trong điều kiện không có không khí :



để trong không khí dần dần chuyển thành Cr(OH)₃ màu xanh rêu :

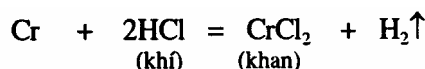


- Khi đun nóng CrO với lượng oxi dư tạo thành Cr₂O₃, còn khi nung Cr(OH)₂ tạo ra Cr₂O₃ và H₂ :

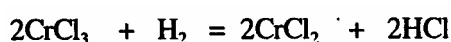


- CrO và Cr(OH)₂ đều tan trong axit không có tính oxi hóa tạo thành muối Cr(II); không tan trong kiềm, chứng tỏ chỉ có tính bazơ.

(3) Crom(II) clorua (CrCl₂) khan được điều chế bằng cách đun nóng crom trong khí quyển hiđro clorua :

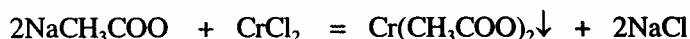


hoặc nung đỏ CrCl₃ trong luồng khí hiđro ở 600°C :



- CrCl₂ dung dịch được điều chế bằng CrCl₃ bằng hiđro mới sinh (hỗn hợp gồm Zn + HCl).

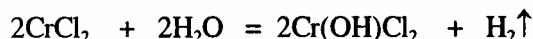
- Khi cho dung dịch CrCl₂ đặc tác dụng với natri axetat tạo ra kết tủa đỏ Cr(II) axetat :



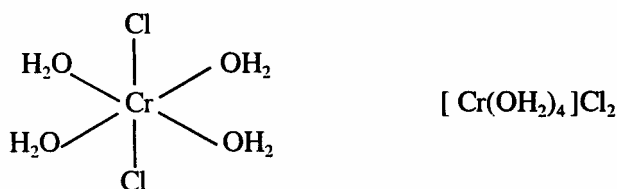
- CrCl₂ dễ bị oxi của không khí oxi hóa, nên người ta thường dùng dung dịch CrCl₂ trong HCl để hấp thụ oxi :



- Khi không có mặt chất oxi hóa, CrCl₂ bị H₂O phân hủy :

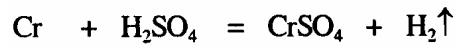


- CrCl₂ khan là chất kết tinh màu trắng, $T_{nc} = 824^\circ\text{C}$, rất hút ẩm và tan trong nước thành dung dịch màu xanh da trời. Từ dung dịch, CrCl₂ có thể tách ra ở dạng hiđrat kết tinh CrCl₂.4H₂O màu xanh có cấu hình tám mặt, trong đó bao quanh Cr(II) là 4 phân tử H₂O và 2 nguyên tử clo :



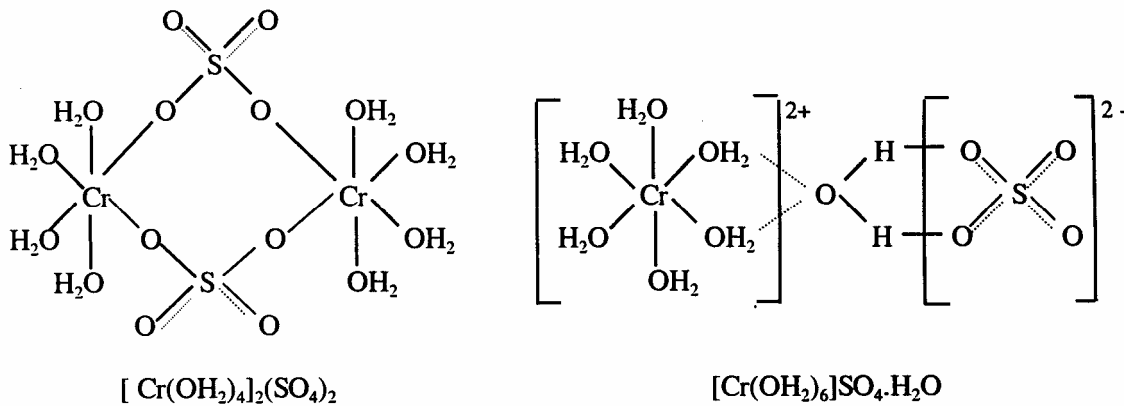
- Người ta cũng đã điều chế được CrF_2 màu xanh ($T_{nc} = 1100^\circ\text{C}$); CrBr_2 màu vàng nhạt ($T_{nc} = 842^\circ\text{C}$); CrI_2 màu đỏ ($T_{nc} = 195^\circ\text{C}$), bằng phương pháp khô (đốt crom trong khí hidro halogenua). Trừ CrF_2 ít tan, còn lại đều dễ tan trong nước.

(4) Crom(II) sunfat (CrSO_4) được điều chế bằng cách hòa tan crom hoặc Cr(II) axetat trong H_2SO_4 loãng trong điều kiện không có không khí:



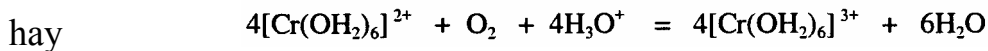
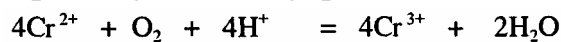
- Tạo ra hai dạng hydrat hóa $\text{CrSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ đồng hình với $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Trong tinh thể $\text{CrSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thì nhóm (SO_4) đóng vai trò cầu nối giữa 2 nguyên tử Cr(II); còn trong tinh thể $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ thì có một phân tử H_2O đóng vai trò cầu nối do tạo ra liên kết hidro:



Khi kết tinh với sunfat của kim loại kiềm, CrSO_4 cũng có khả năng tạo ra dạng muối kép $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CrSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

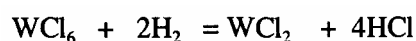
- Vì có tính khử, nên dung dịch CrSO_4 trong H_2SO_4 loãng cũng dùng để hấp thụ oxi, theo phương trình tổng quát:



(5) Người ta biết được khá ít các hợp chất của Mo(II) và W(II).

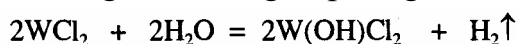
Molipden (II) clorua (MoCl_2) là chất bột màu vàng không tan trong H_2O nhưng tan trong rượu và ete; công thức phân tử là Mo_3Cl_6 . Khi đun nóng trong luồng khí H_2 , nó bị khử đến molipden kim loại.

- Vonfram (II) clorua (WCl_2) ở dạng bột màu xám, không bền trong không khí. Được điều chế bằng cách dùng hidro để khử WCl_6 (nếu ở nhiệt độ cao có thể khử đến kim loại):



cũng được điều chế bằng cách nhiệt phân WCl_4 trong luồng khí CO_2 khô. WCl_2

là chất khử mạnh, khi tác dụng với H₂O giải phóng khí H₂ :

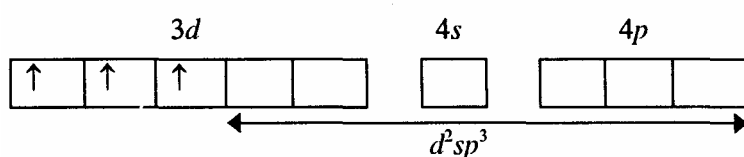


Vonfram bromua (WBr₂), cũng có tính chất tương tự. Vonfram iotua, WI₂, chất rắn màu nâu, thu được khi cho hơi I₂ tác dụng với W dưới tác dụng của ánh sáng. Không tan trong nước lạnh, tan trong nước nóng và bị phân hủy.

9.7. Hợp chất với số oxi hóa +3

Như đã nêu ở nhận xét trên, các hợp chất của Cr(III) có nhiều giá trị thực tế.

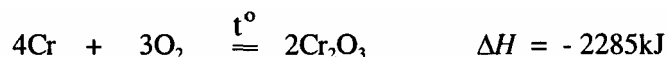
Trong các hợp chất Cr(III) có số phối trí là 6, ứng với dạng lai hóa d^2sp^3 :



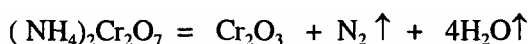
(1) Crom(III) oxit (Cr₂O₃) là Chất bột màu xanh thẫm, còn ở trạng thái tinh thể có màu đen và có ánh kim. Cr₂O₃ là Chất rất khó nóng chảy (T_{nc}=2650C). Cr₂O₃ có cấu trúc ion dạng corindon (α - Al₂O₃).

- Cr₂O₃ được điều chế bằng nhiều cách khác nhau.

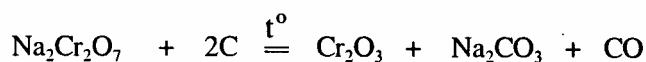
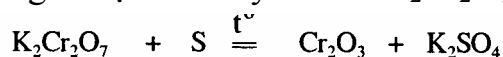
+ Đốt bột crom trong không khí, crom cháy theo phương trình :



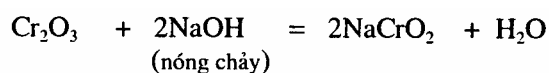
+ Nung (NH₄)₂Cr₂O₇ (hay hỗn hợp K₂Cr₂O₇ + NH₄Cl):



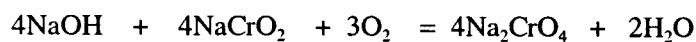
+ Dùng than gỗ hoặc lưu huỳnh khử K₂Cr₂O₇ ở nhiệt độ cao:



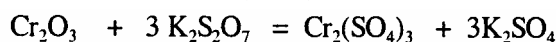
• Cr₂O₃ không tan trong nước, tan rất chậm trong axit tạo thành muối Cr(III), và khi nung với kiềm trong không khí hoặc với chất oxi hóa khác như KNO₃ tạo ra cromat :



hay

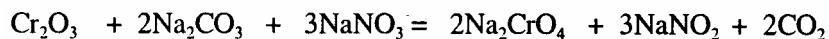


• Người ta có thể chuyển Cr₂O₃ không tan thành một chất dễ tan hơn bằng cách nung với kali đisunfat tạo ra Cr₂(SO₄)₃ dễ tan hơn :



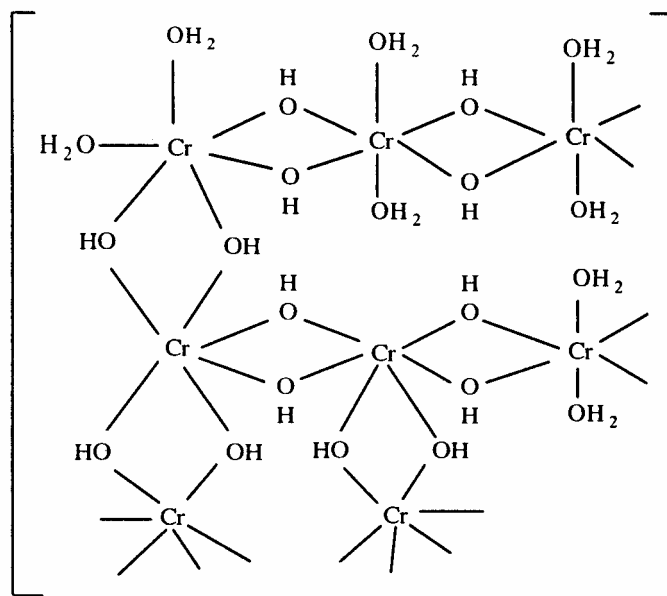
- Cr₂O₃ cũng có thể thành chất tan được trong nước bằng cách nấu nóng

chảy với Na_2CO_3 và NaNO_3 tạo ra natri cromat :



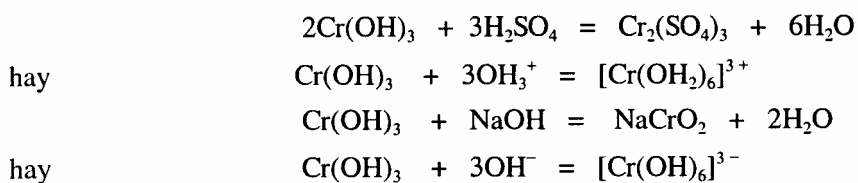
Ngoài ra, natri peoxit, kali pemanganat, chì(IV) oxit, bột tẩy... đều có thể oxi hóa Cr_2O_3 thành cromat.

(2) Crom hidroxit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) là kết tủa keo màu xanh nhạt, tạo ra khi cho dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Cr(III). Thực chất của kết tủa keo đó là dạng hidrat hóa $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3$ là một polime đa nhân trong đó nhóm OH và H_2O đóng vai trò phối tử và đóng vai trò cầu nối là nhóm -OH. Thành phần và cấu trúc phụ thuộc vào điều kiện điều chế, ví dụ có cấu trúc lớp như sau :

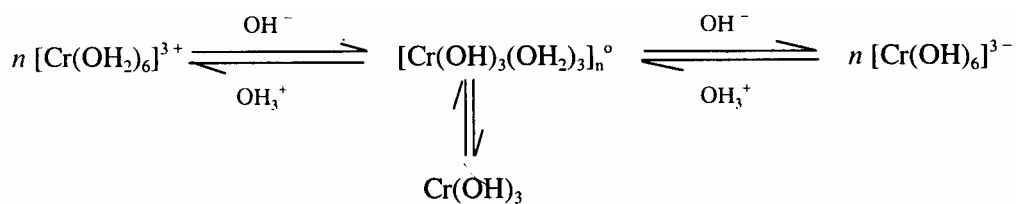


Khi $x = 3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tức là dạng $\text{Cr}(\text{OH})_3$

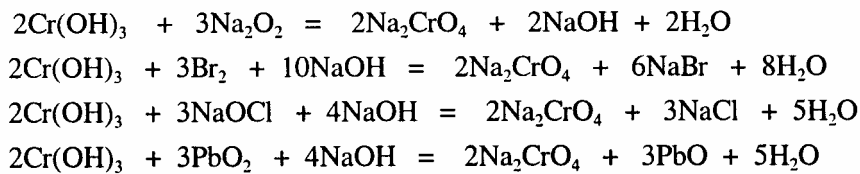
• Kết tủa thu được không tan trong nước ($T_t = 1.10^{-32}$) nhưng dễ tan trong axit và kiềm, lúc đó có xảy ra sự cắt đứt liên kết giữa các lớp, ví dụ :



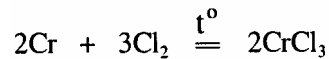
Quá trình tạo ra cation và anion phức có thể tóm tắt như sau :



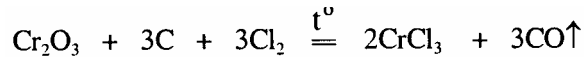
• $\text{Cr}(\text{OH})_3$ cũng bị oxi hóa tạo ra cromat màu vàng khi cho tác dụng với Na_2O_2 , Br_2 trong dung dịch kiềm, bột tẩy, nước Javen, PbO_2 ...



(3) Crom(III) clorua (CrCl_3) ở dạng khan được điều chế bằng cách cho khí Cl_2 qua crom nung nóng :

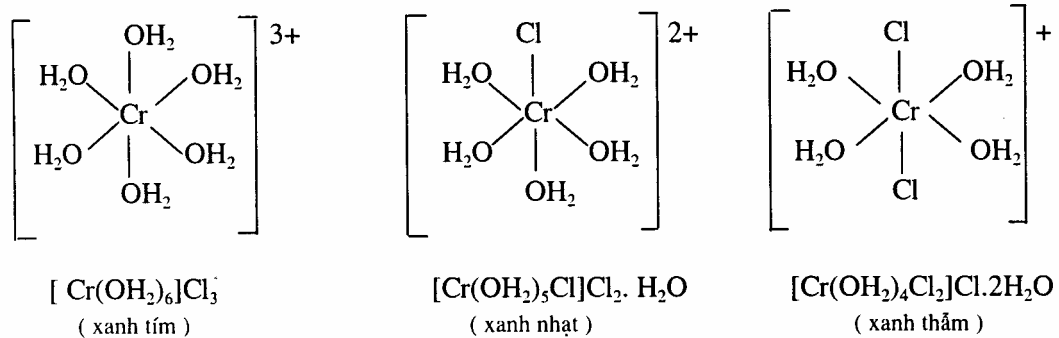


hoặc cho khí clo qua hỗn hợp gồm Cr_2O_3 và Cacbon nung nóng :



- Dạng hidrat hóa $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được điều chế bằng cách cho $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tan trong dung dịch HCl , sau đó cho kết tủa từ dung dịch nước.

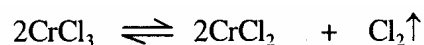
- Phụ thuộc vào các nhiệt độ, nồng độ và pH của dung dịch mà thành phần của cation phức aquo thay đổi, do đó màu sắc của $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sẽ thay đổi từ tím đến xanh. Ví dụ :



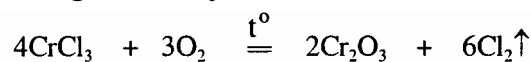
- CrCl_3 khan có cấu trúc của polime, có màu tím đỏ, khác với màu của dạng hidrat hóa đã nêu trên. Sự khác nhau về cấu trúc đã gây ra sự khác nhau về tính chất, ví dụ CrCl_3 khan không tan trong nước, còn $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lại dễ tan trong nước.

Trong dung dịch, cả ba dạng hidrat hóa đều dần dần biến thành hỗn hợp dạng màu xanh thẫm và dạng xanh tím. Bước chuyển đó kéo dài từ 10 - 40 ngày phụ thuộc vào điều kiện bên ngoài, ví dụ ở 25°C sau 15 ngày trong dung dịch có chứa khoảng 42% dạng xanh tím và 58% dạng xanh thẫm.

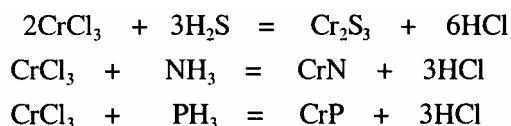
Khi nung ở nhiệt độ cao trong luồng khí clo, CrCl_3 thăng hoa nhưng không có clo thì phân hủy :



Khi nung trong không khí chuyển thành oxit :



và khi tác dụng với hợp chất chứa hidro thì clo trong phân tử được thay thế :

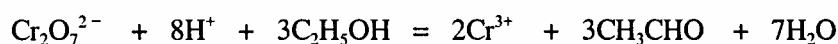
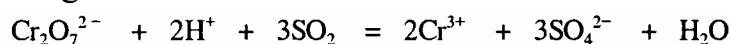


(4) Crom (III) sunfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) được điều chế bằng cách khuấy bột nhão $\text{Cr}(\text{OH})_3$ trong H_2SO_4 đặc. Tinh thể thu được có màu tím $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ có màu lục.

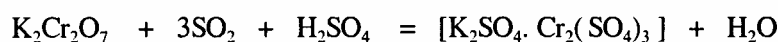
- Khi đồng kết tinh với một muối sunfat của kim loại hóa trị 1 (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+) tách ra tinh thể *phèn crom* màu tím thậm chí có thành phần $[\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ trong đó phèn kali dễ tan trong nước và có nhiều ứng dụng thực tế như dùng trong công nghiệp dệt, công nghiệp thuộc da.

- Phèn *crom - kali* là những tinh thể hình tám mặt, màu tím thẫm, khi cho ánh sáng truyền qua có màu đỏ tía.

Phèn crom - kali được điều chế bằng cách khử $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong dung dịch đã được axit hóa bằng H_2SO_4 . Tác nhân khử tốt nhất là SO_2 hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; phản ứng xảy ra theo phương trình :



hoặc:



Để ngoài không khí, phèn bị lên hoa, phủ một màng mỏng màu tím. Khi đun nóng đến 100°C , phèn có màu xanh lục do mất một phần H_2O kết tinh. Nước kết tinh mất hoàn toàn ở 350°C , và khi nung quá 350°C muối có màu vàng lục không còn có khả năng hòa tan được nữa.

Bằng phương pháp phân tích tia X cho thấy rằng cấu trúc của phèn gồm $[\text{M}^I(\text{OH}_2)_6][\text{Cr}(\text{OH}_2)_6] \cdot (\text{SO}_4)_2$. Như vậy phèn là một muối kép.

(5) Crom(III) nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) được điều chế bằng cách hòa tan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ trong axit nitric. Dung dịch trong ánh sáng phản chiếu có màu tím - xanh da trời, còn trong ánh sáng đi qua lại có màu đỏ. Khi đun nóng, có màu xanh lục, để nguội trở lại màu tím ban đầu.

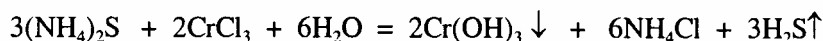
- Khi kết tinh từ dung dịch nước, hàm lượng nước kết tinh thay đổi phụ thuộc vào điều kiện điều chế.

- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ được dùng làm chất cảm màu trong kỹ thuật in hoa vào vải.

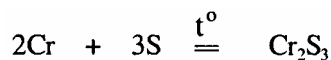
(6) Crom(III) sunfua (Cr_2S_3) là chất rắn màu đen, không tan trong nước và bị nước phân hủy chậm.

Tương tự như nhôm sunfua, Cr_2S_3 không thể tạo ra khi cho dung dịch muối Cr(III) tác dụng với một sunfua tan mà tạo ra hiđroxit do quá trình thủy

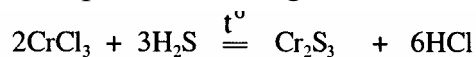
phân :



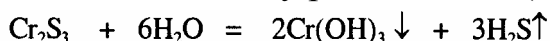
• Để điều chế Cr_2S_3 có thể bằng cách nung hỗn hợp bột crom với bột lưu huỳnh trong ống kín :



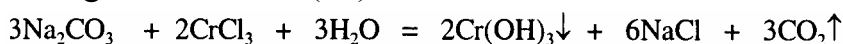
hoặc bằng cách cho hơi H_2S qua CrCl_3 nung đỏ :



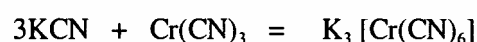
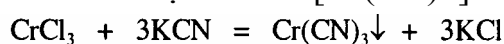
• Cr_2S_3 bị thủy phân tạo ra $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



• Cũng tương tự, không thể điều chế Cr(III) cacbonat bằng cách cho xoda tác dụng với dung dịch muối Cr(III) :



(7) Crom (III) xianua ($\text{Cr}(\text{CN})_3$) tạo ra khi cho dung dịch muối Cr(III) tác dụng với dung dịch xianua của kim loại kiềm. Kết tủa $\text{Cr}(\text{CN})_3$ tan trong axit và tan trong dung dịch xianua dư tạo ra $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$:



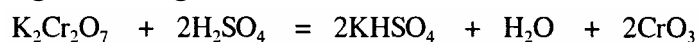
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ là chất màu vàng tươi, đồng hình với $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ màu đỏ máu.

(8) Trạng thái hóa trị +3 của Mo và W ít được biết đến, người ta đã biết một số hợp chất như Mo_2O_3 màu đen, Mo_2S_3 màu xám; MoCl_3 màu đỏ thẫm; cũng đã tách được các muối kép như $2\text{WCl}_3, 3\text{KCl}$...

9.8. Các hợp chất với số oxi hóa +6

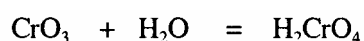
Trong dãy các hợp chất của Cr(VI) - Mo(VI) - W(VI) độ bền tăng dần.

(1) Crom(VI)oxit (CrO_3) màu đỏ thẫm, được điều chế bằng cách cho axit H_2SO_4 đặc tác dụng với dung dịch bão hòa kali đicromat hoặc kali cromat :

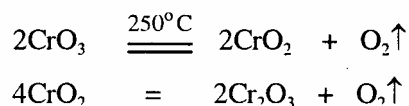


CrO_3 tách ra ở dạng tinh thể hình kim ($T_{\text{nc}} = 196^\circ\text{C}$).

• CrO_3 là một anhidrit axit điển hình, hút ẩm mạnh và dễ tan trong nước tạo ra axit cromic :

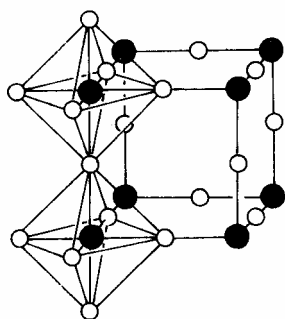


• CrO_3 rất độc và là chất oxi hóa mạnh. Khi nung nóng đến 196°C tạo ra chất lỏng màu đỏ thẫm; đến 250°C tạo ra crom(IV) đioxit và cuối cùng ở 420°C tạo ra crom(III) oxit:



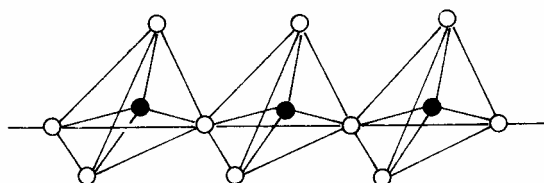
- Anhidrit cromic oxi hóa được rất nhiều chất gây ra hiện tượng nổ, phản ứng mạnh với nhiều chất hữu cơ, chẳng hạn rượu, giấy đều bị bốc cháy khi tác dụng với CrO_3 . Tuy nhiên, CrO_3 lại tan trong axit axetic mà không gây ra hiện tượng gì.

(2) Cả ba oxit đều là những chất kết tinh có màu khác nhau : MoO_3 - màu xanh ($T_{\text{nc}} = 791^\circ\text{C}$); WO_3 - màu vàng ($T_{\text{nc}} = 1473^\circ\text{C}$). Tinh thể MoO_3 và WO_3 có cấu trúc hình tám mặt; còn CrO_3 có cấu trúc hình bốn mặt :



Hình 61. Cấu trúc tinh thể tám mặt của MoO_3 và WO_3 :

● - Mo hay W; O - oxi.

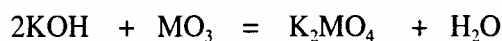


Hình 62. Cấu trúc tinh thể bốn mặt của CrO_3 :

● - crom : O - oxi.

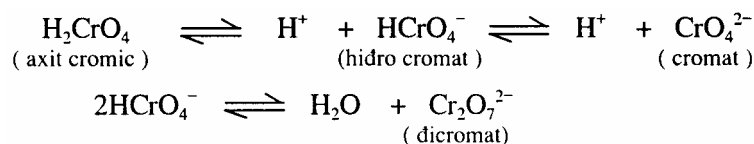
- Khi đun nóng, MoO_3 và WO_3 thăng hoa không bị phân hủy, chứng tỏ độ bền từ CrO_3 - MoO_3 - WO_3 tăng lên.

Khác với CrO_3 , MoO_3 và WO_3 không tan trong nước nên không tạo thành axit như CrO_3 . Tính axit của MoO_3 và WO_3 thể hiện khi tan trong kiềm tạo thành muối molipđat và vonframmat :

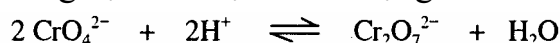


(3) *Axit cromic* (H_2CrO_4) và *muối cromat* (CrO_4^{2-}).

- Khi hòa tan CrO_3 vào nước tạo ra axit cromic là một axit trung bình, chỉ tồn tại trong dung dịch, không tách được ở trạng thái tự do; trong dung dịch nước tồn tại cân bằng :



Như vậy trong dung dịch tồn tại cả hai dạng ion CrO_4^{2-} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



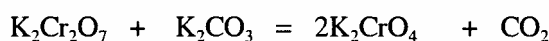
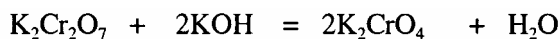
• Những cromat tan quan trọng là kali cromat K_2CrO_4 và natri cromat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Những Cromat không tan quan trọng là chì(II) cromat PbCrO_4 ; bạc cromat Ag_2CrO_4 ; và bari cromat BaCrO_4 .

Kali cromat (K_2CrO_4): là những tinh thể tà phương, màu vàng, bền ngoài không khí; $T_{\text{nc}} = 968^\circ\text{C}$. Tan trong nước cho dung dịch màu vàng đậm, có phản ứng trung hòa với quì. Khi cho thêm axit, dung dịch có màu vàng da cam do phản ứng :

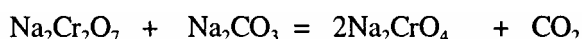


Khi đun nóng đến 670°C , K_2CrO_4 chuyển thành màu đỏ, để nguội trở lại màu vàng đồng hình với K_2SO_4 .

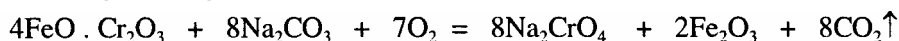
• Người ta điều chế K_2CrO_4 bằng cách cho Na_2CO_3 hoặc KOH tác dụng với dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



• Natri cromat (Na_2CrO_4) được điều chế bằng cách cho natri đicromat tác dụng với Na_2CO_3 :

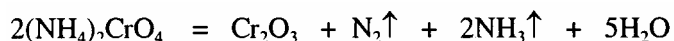


Trong công nghiệp điều chế bằng cách nung hỗn hợp gồm Fe(II) cromit với Na_2CO_3 trong không khí :

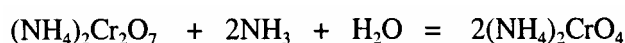


• Khi kết tinh từ dung dịch nước, tạo ra tinh thể ngậm nước. Số phân tử H_2O kết tinh phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở $19,5^\circ\text{C}$ tạo ra tinh thể $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ở khoảng $19,5-25,9^\circ\text{C}$ là $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; khoảng $25,9-62,8^\circ\text{C}$ tạo ra $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Khi kết tinh ở trên $62,8^\circ\text{C}$ tạo ra muối khan. Tất cả các dạng tinh thể đều có màu vàng. Muối khan có $T_{\text{nc}} = 792^\circ\text{C}$.

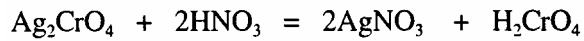
• Amoni cromat ($(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$) là những tinh thể hình kim vàng ánh, dễ tan trong nước. Để ngoài không khí hay phơi khô bị mất một phần amoniac và biến thành $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ khi đun nhanh, bị phân hủy và bốc cháy :



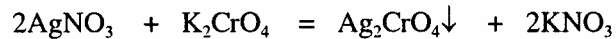
• Dạng tinh khiết được điều chế bằng cách cho dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tác dụng với dung dịch amoniac sau đó cho kết tinh ở $+5^\circ\text{C}$:



• Bạc cromat (Ag_2CrO_4) là chất bột vô định hình màu đỏ ít tan trong nước, $T_t = 1,110^{-12}$; nhưng lại tan được trong axit nitric và trong dung dịch amoniac :

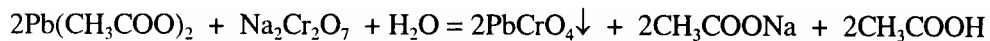


• Dạng tinh khiết được điều chế bằng cách cho dung dịch AgNO_3 tác dụng với K_2CrO_4 :

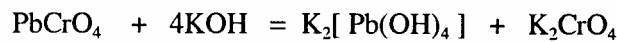


• Chì cromat (PbCrO_4) khi mới kết tủa là chất bột màu vàng chanh; tinh thể đỏ, trong suốt hay nâu thẫm. $T_{nc} = 844^\circ\text{C}$, không tan trong nước, tan trong dung dịch HNO_3 và dung dịch kiềm ($T_t = 8,3 \cdot 10^{-12}$).

• Dạng tinh khiết được điều chế bằng cách cho chì axetat tác dụng với dung dịch $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



• PbCrO_4 tan trong dung dịch kiềm là do đã tạo ra hợp chất hidroxoplombit:



• Nhưng nếu lượng kiềm ít lại tạo ra chất khó tan là chì(III) cromat bazơ $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$:

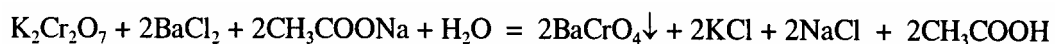


• Nếu lượng cromat Pb(II) nhiều hơn thì tạo ra hợp chất màu đỏ thẫm $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$:



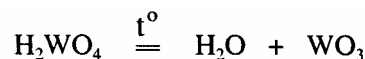
• Bari cromat (BaCrO_4) là chất bột màu vàng, không tan trong nước, $T_t = 1,2 \cdot 10^{-10}$.

• Dạng tinh khiết được điều chế bằng cách cho dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tác dụng với hỗn hợp gồm natri axetat và BaCl_2 :

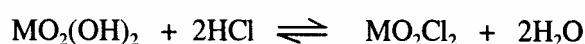


(4) Theo trật tự $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4$ tính bền tăng, trong khi H_2CrO_4 chỉ biết được trong dung dịch, thì H_2MoO_4 và H_2WO_4 là những chất bột màu trắng (H_2MoO_4) hoặc màu vàng (H_2WO_4) hầu như không tan trong nước.

Khi đun nóng cả hai axit này đều mất H_2O , ví dụ:



• Cũng theo trật tự $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4$ thì độ mạnh của axit giảm dần, tính bazơ tăng dần. Chẳng hạn H_2MoO_4 và H_2WO_4 cũng tác dụng với axit:



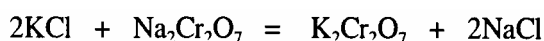
Hằng số ion hóa của H_2CrO_4 : $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$; của H_2MoO_4 : $K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

• Muối cromat, molipdat và vonframmat của các kim loại kiềm và của magie đều dễ tan.

(5) Axit đicromic ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) và muối đicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

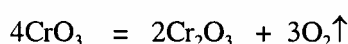
• Axit đicromic chỉ biết được ở trong dung dịch có cấu tạo tương tự H_2SO_4 . Trong các muối của axit $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ thì đặc biệt là muối $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là những muối quan trọng, thường làm chất đầu để điều chế các hợp chất khác của nguyên tố đó.

• Kali đicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) được điều chế bằng cách cho KCl tác dụng với dung dịch đặc $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

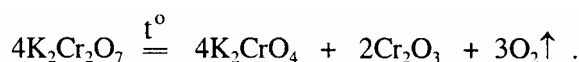


(độ tan của $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là 180g/100 g H_2O ở 20°C). Làm bay hơi dung dịch thu được tinh thể khan màu da cam.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tan trong nước; đun sôi dung dịch có màu đỏ thẫm; nóng chảy ở 395°C . Khi nung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ở nhiệt độ nóng trắng phân hủy theo các giai đoạn:

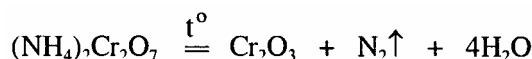


cuối cùng là:

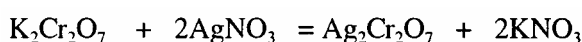


• Amoni đicromat ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) được điều chế bằng cách cho dung dịch amoniac tác dụng với dung dịch CrO_3 .

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ là chất rắn kết tinh màu đỏ da cam, tan nhiều trong nước tự bốc cháy ở 168°C tạo thành Cr_2O_3 :



• Bạc đicromat ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) được điều chế bằng cách đun sôi dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và HNO_3 sau đó cho tác dụng với dung dịch nóng AgNO_3 :

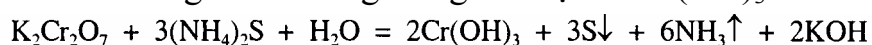


để nguội, tinh thể màu đỏ tách ra.

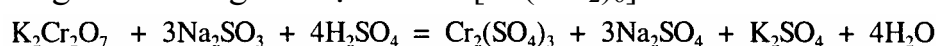
Khi đun sôi với H_2O tạo thành Ag_2CrO_4 , để nguội lại trở lại tinh thể $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ban đầu. Nó ít tan trong nước $T_t = 2 \cdot 10^{-7}$, ở 25°C tan nhiều trong HNO_3 .

(6) Các hợp chất cromat đều có tính oxi hóa mạnh. Khi tác dụng với chất khử tùy theo môi trường mà tạo ra sản phẩm khác nhau, từ Cr(VI) chuyển thành Cr(III).

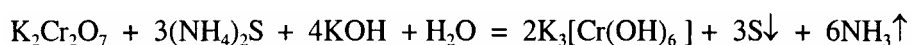
• Trong môi trường trung tính tạo ra $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



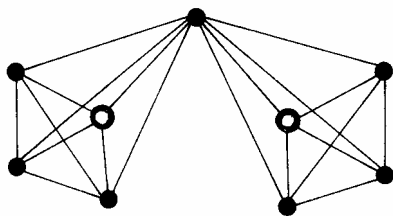
• Trong môi trường axit tạo ra ion $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



• Trong môi trường kiềm tạo ra anion phức $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



• Tính oxi hóa của đicromat thể hiện mạnh trong môi trường axit. Trong môi trường axit, các muối đicromat oxi hóa được $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$; $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$..v.v...



Hình 63 . Cấu tạo ion đicromat trong $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Tính oxi hóa của các hợp chất Mo(VI), W(VI) chỉ thể hiện khi tác dụng với chất khử mạnh.

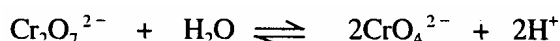
(7) Ion đicromat có cấu tạo như hình 63.

$$\widehat{\text{CrOCr}} = 131^\circ$$

$$d_{\text{O-O(a)}} = 1,78 \text{ \AA}; d_{\text{Cr-O(b)}} = 1,61 \text{ \AA}.$$

● - oxi ; ● - crom

trí của cân bằng:



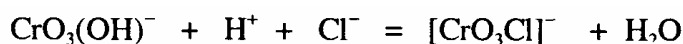
sẽ chuyển dịch phụ thuộc vào pH của dung dịch:

+ Ở pH > 6 trong dung dịch tồn tại ion CrO_4^{2-} .

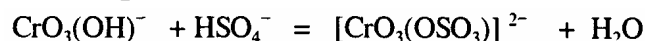
+ $2 \leq \text{pH} \leq 6$ ion HCrO_4^- và ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nằm cân bằng với nhau.

+ Ở pH < 1 chủ yếu tồn tại các phân tử H_2CrO_4 (hằng số axit của H_2CrO_4 : $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$; $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$; của $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-2}$).

• Chỉ có axit HNO_3 và HClO_4 mới làm thay đổi cân bằng. Nếu sử dụng HCl sẽ tạo thành clorocromat:



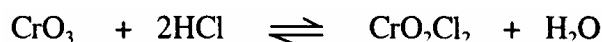
còn trong H_2SO_4 sẽ tạo ra phức chất sunfat:



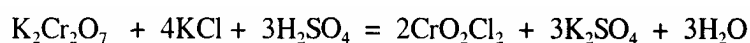
• Cân bằng trên cũng thay đổi khi cho thêm các cation có khả năng tạo ra cromat không tan như ion Ag^+ , Pb^+ , Ba^{2+} , thì sẽ kết tủa cromat mà không phải là đicromat.

• Với Cr(VI) có khả năng tạo ra một dãy hợp chất gọi chung là policromat có công thức tổng quát $\text{K}_2[\text{CrO}_4(\text{CrO}_3)_{n-1}]$, Ví dụ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - đicromat; $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ - tricromat; $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ - tetracromat.

(8) *Cromyl clorua* (CrO_2Cl_2) là một trong những hợp chất đặc trưng của Cr(VI). Là chất lỏng màu đỏ tạo ra khi cho CrO_3 khô tác dụng với khí HCl :

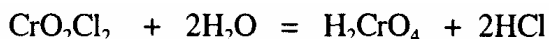


hoặc khi đun nóng đicromat với hỗn hợp gồm muối clorua kim loại kiềm trong H_2SO_4 đặc:



• Cromyl clorua có $T_{nc} = -95,6^\circ\text{C}$ và $T_s = 117^\circ\text{C}$, là chất oxi hóa mãnh liệt

các hợp chất hữu cơ. CrO_2Cl_2 bị thủy phân tạo ra CrO_4^{2-} :



Với MoO_2Cl_2 (molipđenyl clorua) và WO_2Cl_2 (Vonframyl clorua) cũng bị thủy phân như trên, nhưng cân bằng chuyển dịch về phía trái.

Cả ba kim loại cũng tạo ra hợp chất tương tự với flo và brom.

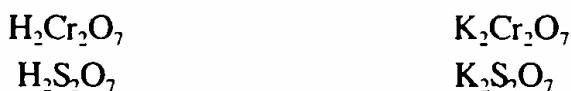
(9) Các hợp chất của Cr(VI) có tính chất tương tự như S(VI).

- CrO_3 có cấu tạo tương tự SO_3 và đều có tính oxi hóa, đều phản ứng với H_2O tạo ra axit tương ứng.

- Các muối cromat kết tinh đồng hình với muối sunfat:

$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	K_2CrO_4	PbCrO_4	BaCrO_4
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	K_2SO_4	PbSO_4	BaSO_4
tan	tan	không tan	không tan

- Các axit đicromic và axit disunfuric có cấu tạo tương tự và đều tạo ra muối tương ứng:



- Crom và S đều tạo ra ion policromat và ion polisunfat tương ứng:



- Crom tạo ra cromyl clorua và lưu huỳnh tạo ra sunfuryl clorua có tính chất tương tự nhau.



CHƯƠNG 10
CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VII B
(MANGAN - TECNEXI - RENI)

10.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIB

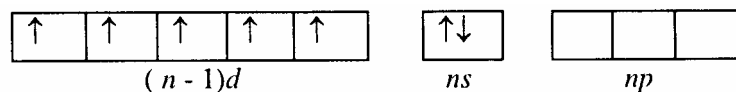
(1) Ba nguyên tố **Mn**(Manganum), **Tc**(Technecium), **Re**(Rhenium) thuộc họ *d* ở các chu kỳ 4; 5; 6 thuộc bảng tuần hoàn.

- Mangan được Silo (K.Scheele) tìm ra năm 1774. Là nguyên tố nhân tạo, Tecnexi được tổng hợp vào năm 1937 do các nhà khoa học Italia là Pêrie (C. Penier) và Sêgơr (E.Segré) khi chiếu chùm đơteri vào bản molipđen. Reni được phát hiện vào năm 1925 liên quan đến tên tuổi của các nhà bác học Đức là W. Noddak, I. Noddak và O. Berg.

- Nguyên tử khối, số thứ tự nguyên tố, sự phân bố electron và trạng thái hóa trị của ba nguyên tố như sau:

Nguyên tố	Kí hiệu	Số TT	Nguyên tử khối	Phân bố electron						Hoá trị
				2	8	13	2			
Mangan	Mn	25	54,938	2	8	13	2			I, II, III, IV, V, VI, VII
Tecnexi	Tc	43	[99]	2	8	18	13	2		IV, VI, VI
Reni	Re	75	186,210	2	8	18	32	13	2	I, II, III, IV, V, VI, VII

(2) Cả ba nguyên tố có số electron phân bố ở hai lớp ngoài cùng là: $(n - 1)d^5ns^2$



- Mn, Tc, Re là những nguyên tố đa hóa trị, gây ra bởi các electron ở hai lớp ngoài cùng. Bậc oxi hóa đặc trưng của mangan là +2, +4 và +7, ngoài ra còn tạo ra những hợp chất ứng với bậc oxi hóa +3, +4 và +6. Bậc oxi hóa đặc trưng của tecnexi và reni là +7. Khi theo chiều tăng của bậc oxi hóa, khuynh hướng tạo ra anion phức tăng lên, còn khuynh hướng tạo ra cation phức giảm xuống.

(3) Tương tự các halogen - đặc biệt là với clo - mangan và reni tạo ra hợp chất Mn_2O_7 và Re_2O_7 có tính chất tương tự Cl_2O_7 ; các muối pemanganat (MnO_4^-), renat (ReO_4^-) đồng hình với muối peclorat (ClO_4^-); cả hai axit pemanganic ($HMnO_4$) và axit pecloric ($HClO_4$) đều là axit đơn chức và đều có tính oxi hóa mạnh.

- Trong số các hợp chất của mangan, có một số giống với hợp chất của

chrom và của sắt. Mangan và crom tạo ra oxit thấp (tính bazơ) và trioxit (tính axit).

Muối cromat (CrO_4^{2-}) đồng hình với muối manganat (MnO_4^{2-}). Mangan cũng tạo nên phen tương tự như phen sắt $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; hoặc dạng muối kép như $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tương tự muối kép của sắt (II). Ngoài ra mangan cũng tạo ra các oxit MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$) tương tự các oxit của sắt.

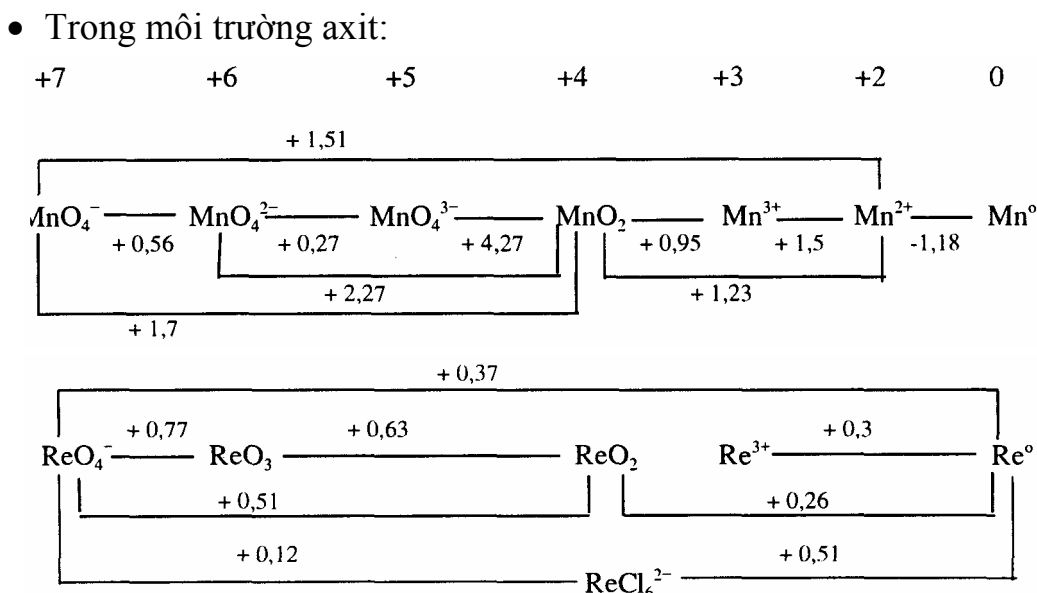
(4) Bảng 40 là một số đặc điểm của ba nguyên tố Mn, Tc, Re.

Bảng 40. Một số đặc điểm của Mn, Tc, Re

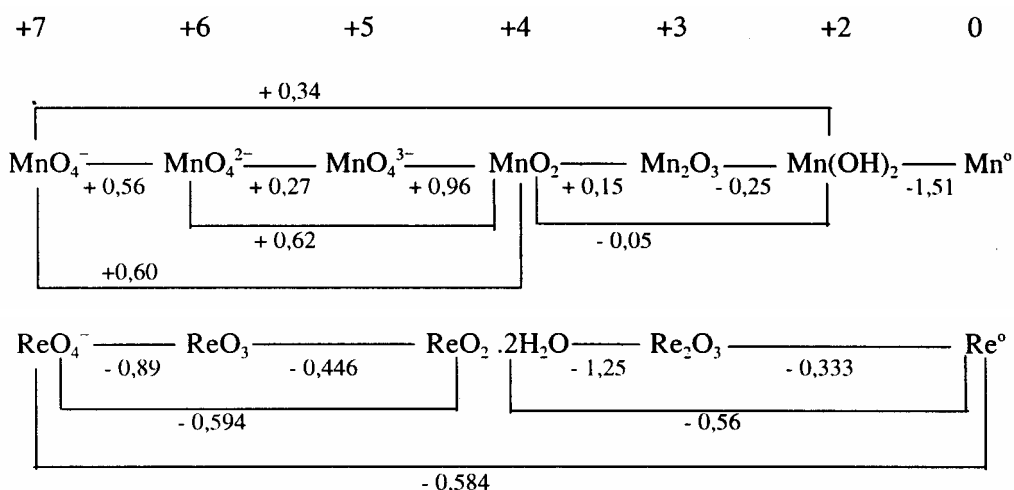
	Mn	Tc	Re
Electron hóa trị	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d_5 6s_2$
Bán kính nguyên tử (Å)	1,30	1,36	1,37
Bán kính ion M^{2+} (Å)	0,91	0,95	-
Bán kính ion M^{3+} (Å)	0,70	-	-
Bán kính ion M^{4+} (Å)	0,52	0,72	0,72
Bán kính ion M^{7+} (Å)	0,46	0,57	0,57
Thế ion hóa I_1 (eV)	7,43	7,23	7,87

• Bán kính nguyên tử tăng từ Mn đến Re, nhưng không đáng kể, đặc biệt khi chuyển từ Tc đến Re; do đó Tc và Re có tính chất gần nhau hơn so với Mn.

(5) Dưới đây là sơ đồ thế điện cực của mangan và reni:



• Trong môi trường kiềm:



(6) Về mặt cấu tạo, các dạng thù hình của mangan đều kết tinh theo kiểu lập phương; còn reni kết tinh theo kiểu lục phương.

Ví dụ dạng hình thù γ - Mn tồn tại ở 1070 - 1130°C có dạng cấu trúc mạng lập phương tâm diện có cạnh $a = 3,862 \text{ \AA}$, theo dạng cấu trúc của Cu. Còn dạng thù hình δ - Mn theo dạng α - Fe, nghĩa là kết tinh theo kiểu lập phương tâm khối có cạnh $a = 3,081 \text{ \AA}$.

10.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) Khoáng vật chủ yếu của mangan là pirolusit (MnO_2); ngoài ra một số khoáng vật khác có chứa mangan như bronit (Mn_2O_3); manganit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; và các sunfua như MnS ; MnS .

- Tecnexi là nguyên tố nhân tạo.
- Lượng reni ở trong vỏ quả đất có rất ít. Quặng giàu reni nhất là các molipđenit cũng chỉ chứa khoảng $2 \cdot 10^{-3} \%$ về khối lượng.

(2) Trong cơ thể người, mangan có khoảng $4 \cdot 10^{-4} \%$ chứa trong tim, gan và tuyến thượng thận, ảnh hưởng đến sự trưởng thành của cơ thể và sự tạo máu.

- Trong nước đại dương có chứa rất ít mangan, nhưng ở đáy sâu của đại dương có một lượng rất lớn mangan.

(3) Hàm lượng các kim loại trên ở Mặt Trăng do các tàu vũ trụ Apollo và tàu Luna thu thập được có giá trị sau:

Nguyên tố	Hàm lượng trung bình (số gam / 1 g mẫu đá)		
	Apollo - 11	Apollo - 12	Luna - 6
Mn	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	-
Tc		-	-
Re	$-0,01 \cdot 10^{-6}$	-	-

(4) Mangan có nhiều đồng vị từ ^{49}Mn đến ^{57}Mn , trong đó chỉ có ^{55}Mn là đồng vị thiên nhiên chiếm 100%. Đồng vị phóng xạ bền nhất là ^{53}Mn có chu kỳ

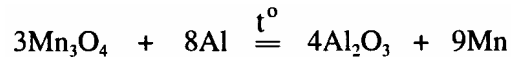
bán hủy là 140 năm và kém bền nhất là ^{49}Mn có chu kỳ bán hủy là 0,4 giây.

- Tecnexi là nguyên tố nhân tạo, các đồng vị đều có tính phóng xạ 1 trong số đó đồng vị ^{99}Tc bền nhất có chu kỳ bán hủy là $2,12 \cdot 10^5$ năm.

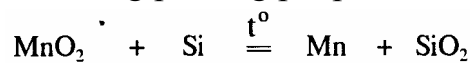
- Reni có 14 đồng vị. Các đồng vị thiên nhiên là ^{185}Re (37,07%); ^{187}Re (62,93%); còn lại là các đồng vị phóng xạ.

10.3. Điều chế Mn, Tc, Re

(1) Mangan được điều chế bằng phương pháp nhiệt nhôm từ các oxit MnO hoặc Mn_3O_4 :



- Cũng có thể điều chế bằng phương pháp nhiệt silic:

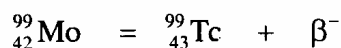
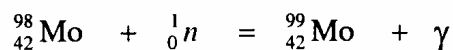


- Trong công nghiệp mangan được điều chế bằng cách dùng cacbon để khử oxit mangan trong lò điện.

- Cũng được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch muối sunfat.

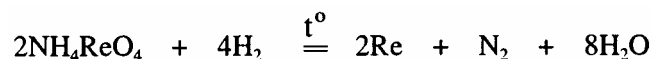
- Mangan tinh khiết được điều chế bằng cách điện phân dung dịch MnCl_2 với catot bằng thủy ngân. Mangan hòa tan trong thủy ngân tạo ra hỗn hống Mn - Hg. Chung cất hỗn hống trong chân không, tách được Mn và thu hồi lại Hg.

(2) Người ta điều chế một lượng nhỏ tecnexi (vài mg) trong lò phản ứng hạt nhân khi bắn phá oxit molipđen bằng neutron



- Cũng điều chế trong lò phản ứng hạt nhân khi phân hạch urani.

(3) Người ta điều chế reni bằng cách dùng H_2 để khử amoni renat ở nhiệt độ cao:



10.4. Tính chất lý học của Mn, Tc, Re và ứng dụng

(1) Tùy theo phương pháp điều chế, mangan tạo ra ở bốn dạng thù hình.

- Mangan điều chế bằng phương pháp nhiệt nhôm, tồn tại ở hai dạng α - Mn và β - Mn.

Dạng α - Mn tồn tại ở nhiệt độ thường có khối lượng riêng là $7,21 \text{ g/cm}^3$.

Dạng β - Mn tồn tại ở nhiệt độ cao ($742 - 1070^\circ\text{C}$) có khối lượng riêng là $7,29 \text{ g/cm}^3$.

- Nếu mangan được kết tủa bằng phương pháp điện phân, mangan tồn tại

ở dạng γ - Mn, bền trong khoảng 1070 - 1130°C; có khối lượng riêng là 7,21g/cm³. Dạng thù hình tồn tại ở nhiệt độ cao hơn 1130°C là dạng δ - Mn:

Tồn tại: α - Mn (t° thường) β - Mn (1070°C) γ - Mn (1130°C) δ - Mn (> 1130°C)

- Các dạng α - Mn và β - Mn đều cứng và giòn; dạng γ - Mn thì mềm và dẻo.

- Mn và Re có màu trắng bạc, còn Tc có màu xám.

- Một số hằng số lý học của Mn, Tc, Re nêu ra ở bảng 41.

Bảng 41. Một số hằng số lý học quan trọng của Mn, Tc, Re

Tính chất	Mn	Tc	Re
Khối lượng riêng (g/cm ³)	7,4	11,5	21
Nhiệt độ nóng chảy (T_{nc} , °C)	1244	2700	3180
Nhiệt độ sôi (T_s , oC)	2120	4900	5670
Độ âm điện	1,5	1,9	1,9

(2) Một lượng khá lớn mangan được dùng để điều chế hợp kim fero - mangan (60% - 90% Mn và 40% - 10% Fe) khi khử hỗn hợp sắt và quặng mangan. Loại hợp kim này rất bền và cứng, thường dùng làm ổ bi, các bộ phận máy nghiền, làm đường ray xe lửa.

Người ta cũng dùng hợp kim của mangan để điều chế trực tiếp gang trắng trong lò cao.

Hợp kim bronzơ - mangan (95%Cu và 5% Mn) có độ bền cơ học cao.

- Reni được dùng trong công nghiệp điện vì có độ dẫn điện cao (lớn hơn Hg 4,5 lần và thấp hơn vonfram) là nguyên liệu rất tốt để làm dây tóc bóng đèn điện, bền hơn vonfram. Hợp kim Re và Pb dùng làm pin nhiệt điện.

Ngoài ra, reni làm chất xúc tác cho nhiều phản ứng hóa học hữu cơ.

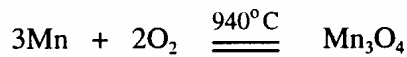
10.5. Tính chất hóa học của Mn, Tc, Re

Hoạt tính hóa học của kim loại trong nhóm giảm dần từ Mn đến Re do đó khả năng phản ứng với các chất giảm dần.

(1) Mangan và reni không phản ứng trực tiếp với hiđro, nhưng khí H₂ tan được trong mangan nóng chảy (70 - 100 cm³ H₂ trong 100 g Mn ở nhiệt độ 1244°C).

- Reni không hòa tan được H₂.

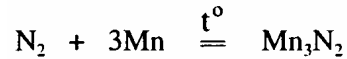
(2) Trong không khí, mangan ở dạng khối rắn, không bị oxi hóa, ngay cả khi đun nóng vì được bao bọc bởi một lớp oxit mỏng bảo vệ cho kim loại; nếu ở trạng thái vụn lại dễ bị oxi hóa hơn; nhưng nói chung mangan rất khó phản ứng với oxi, tạo ra Mn₃O₄ ở 940°C:



Khi đun nóng bột reni trong khí quyển oxi ở 300°C tạo ra oxit Re_2O_7 .

- Mangan và reni đều phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh, selen, telur tạo ra các hợp chất như MnS , MnSe , MnSe_2 , ReSe_2 , MnTe , MnTe_2 ...

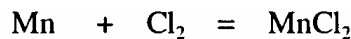
(3) Mangan hóa hợp trực tiếp với nitơ tạo ra Mn_3N_2 ở nhiệt độ khoảng $600 - 1000^\circ\text{C}$ khi cho bột mangan tác dụng với nitơ:



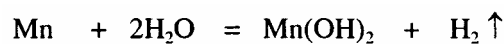
- Mangan và reni phản ứng trực tiếp với photpho khi nung trong ampun hàn tạo ra các chất Mn_3P_2 , MnP , ReP ...

(4) Mangan hóa hợp trực tiếp với cacbon và silic tạo ra các hợp chất Mn_3C , Mn_7C_3 ; Mn_3Si , MnSi ...

(5) Cả mangan và reni đều phản ứng mạnh với các halogen tạo thành muối dạng MX_2 , ví dụ:

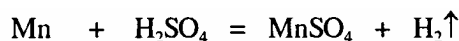


(6) Mangan có thế điện cực đứng trước Zn, nên khi đun nóng phân hủy được H_2O , đặc biệt khi có tạp chất như cacbon, mangan dễ bị nước và không khí ẩm ăn mòn:



Tecnexi và reni không có khả năng đó.

- Mangan tan trong các axit loãng không có tính oxi hóa như HCl , H_2SO_4 tạo ra H_2 :

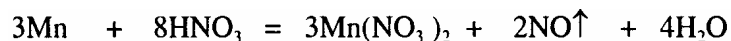


Tecnexi và reni không có khả năng đó.

- Mangan tan trong H_2SO_4 đặc tạo ra SO_2 , nếu H_2SO_4 đặc nguội phản ứng xảy ra rất chậm, nhưng khi đun nóng phản ứng xảy ra rất nhanh.



Với HNO_3 tạo ra khí NO:



Mangan không thể hiện tính thụ động khi ngâm trong HNO_3 đặc.

Tecnexi và reni phản ứng mạnh với HNO_3 và H_2SO_4 đặc tạo ra hợp chất ứng với hóa trị bền của Tc(VII) và Re(VII) là:



(7) Mangan không phản ứng với kiềm.

10.6. Các hợp chất với số oxi hóa +2

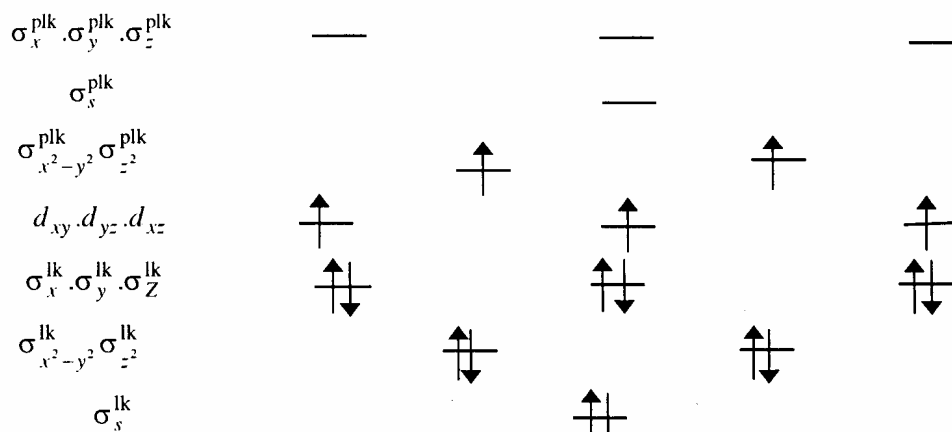
(1) Mangan và reni tạo ra được các hợp chất ứng với các số oxi hóa thì đến +7, riêng tecnexi có các số oxi hóa +4; +6; +7. Trong đó, mangan có các hợp chất quan trọng ứng với số oxi hóa +2; +4; +7; còn tecnexi và reni tạo ra hợp chất bền nhất ứng với số oxi hóa +7.

Dưới đây chỉ nêu các hợp chất Mn(II).

- Số phối trí đặc trưng của Mn(II) là bằng 6 ứng với dạng lai hóa sp^3d^2 với sự phân bố liên kết tám mặt.

Các hợp chất Mn(II) đều có tính thuận từ và đều có năm electron độc thân. Cấu tạo của phức chất tám mặt spin cao của Mn(II) tương ứng với cấu hình electron như hình 64.

- Số phối trí của Mn(II) trong tinh thể bằng 6. Một số hợp chất lưỡng tố đều dễ kết tinh, có tính đồng hình chẳng hạn MnO và MnS có cấu trúc dạng NaCl...

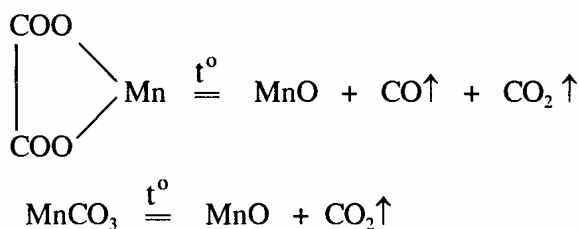


Hình 64. Sự phân bố electron theo các obitan trong phức chất Mn(II) tám mặt spin cao

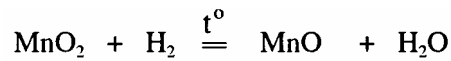
Đa số các muối đều dễ hòa tan trong nước và đều là muối bền nhất của Mn(II). Khi tan trong nước, các muối Mn(II) phân ly tạo ra phức - aquo $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ và dung dịch có màu hồng.

Một số hợp chất không tan trong nước như MnO, MnS, MnF_2 , $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, $Mn_3(PO_4)_2$.

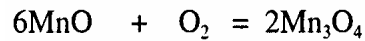
(2) Mangan(II) oxit (MnO) được điều chế bằng cách nhiệt phân Mn(II) oxalat hoặc cacbonat khi không có không khí (nung trong luồng khí H_2 hoặc N_2):



- Cũng dùng H_2 hoặc Co để khử oxit bậc oxi hóa cao như MnO_2 , Mn_3O_4 :

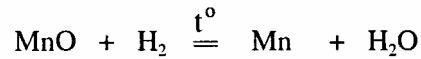


• MnO là chất tinh thể, màu xanh xám, $T_{nc} = 1780^\circ\text{C}$. Không tan trong nước, không phản ứng với nước. Ở trạng thái tinh thể hoàn toàn bền trong không khí, nhưng ở dạng bột dễ bị oxi hóa tạo thành các oxit cao:

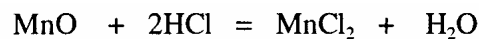


ngoài ra còn tạo ra MnO_2 , Mn_2O_3 .

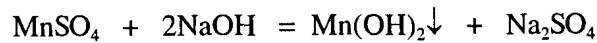
• MnO bị H_2 khử thành kim loại nhưng phải ở nhiệt độ rất cao:



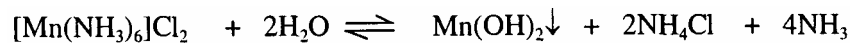
• MnO tan trong các axit tạo thành muối Mn(II):



(3) *Mangan (II) hiđroxit* ($\text{Mn}(\text{OH})_2$). Tương tự như $\text{Fe}(\text{OH})_2$, khi cho kiềm tác dụng với dung dịch muối Mn(II) tạo ra kết tủa màu trắng:

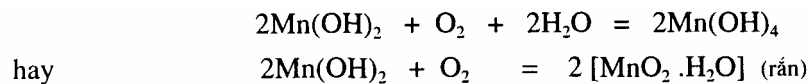


Một số phức amoniacat của Mn(II) như $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ cũng dễ dàng bị nước phân hủy tạo thành $\text{Mn}(\text{OH})_2$:

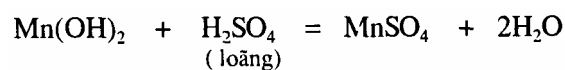


Vì vậy các loại phức trên chỉ tồn tại ở trạng thái rắn hoặc trong dung dịch nhưng phải có lượng dư NH_3 rất lớn.

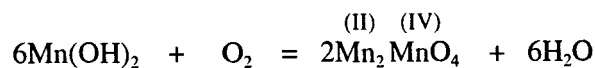
• $\text{Mn}(\text{OH})_2$ để trong không khí dần dần bị hóa nâu vì bị oxi hóa theo phương trình:



• $\text{Mn}(\text{OH})_2$ không tan trong nước ($T_t = 4,5 \cdot 10^{-13}$), là một bazơ, dễ tan trong axit tạo thành các muối Mn(II).



Trong môi trường kiềm, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ sẽ bị oxi hóa, ngay cả O_2 của không khí:



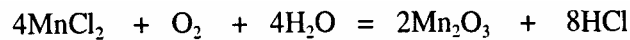
(4) *Mangan(II) clorua* ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) được điều chế bằng cách cho kim loại, oxit, hiđroxit, cacbonat tác dụng với axit HCl và kết tinh từ dung dịch nước:



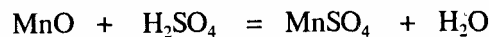
Trong công nghiệp, điều chế bằng cách đun nóng MnO_2 với axit HCl cho đến khi không còn khí clo thoát ra:



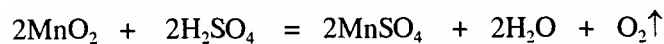
Trong tinh thể hidrat hóa, một số phân tử H₂O đã đóng vai trò phối tử. Ở trạng thái khan tạo ra tinh thể hình phiến màu hồng. Nóng chảy ở 650°C, và trong luồng khí H₂, MnCl₂ bay hơi ở 1190°C; H₂ không khử được MnCl₂ nhưng khi đun nóng trong luồng khí O₂ hoặc trong hơi nước chuyển thành Mn₂O₃.



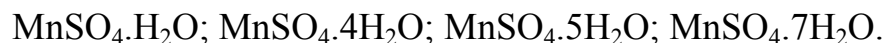
(5) *Mangan(II) sunfat* (MnSO₄). Phương pháp điều chế MnSO₄ tương tự như MnCl₂ là cho kim loại, oxit, hidroxit, muối cacbonat tan trong dung dịch H₂SO₄:



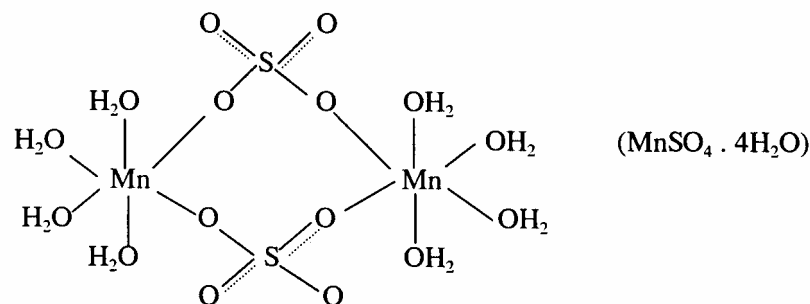
- Trong công nghiệp, MnSO₄ được điều chế bằng cách cho pirolusit (MnO₂) tan trong H₂SO₄ đặc nóng, hoặc nung hỗn hợp MnO₂ với FeSO₄:



- Ở trạng thái khan hầu như là màu trắng. Khi kết tinh từ dung dịch nước tạo ra tinh thể có màu hồng khác nhau phụ thuộc vào hàm lượng nước kết tinh:

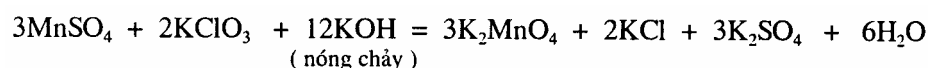


Trong tinh thể các sunfat đó, nhóm SO₄ đóng vai trò cầu nối giữa các nguyên tử Mn(II):



- Từ dung dịch MnSO₄ và muối sunfat của kim loại kiềm có thể tách ra những tinh thể muối kép dạng M₂SO₄ · MnSO₄ · nH₂O (n = 2; 4; 6).

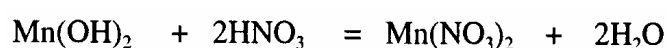
- Khi tác dụng với chất oxi hóa, MnSO₄ thể hiện tính khử phụ thuộc vào môi trường: Trong môi trường kiềm mạnh Mn²⁺ → MnO₄²⁻. Ví dụ:



Trong môi trường axit, Mn²⁺ → MnO⁴⁺, khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh, ví dụ PbO₂:



(6) *Mangan(II) nitrat* (Mn(NO₃)₂) được điều chế bằng cách cho kim loại, oxit, hidroxit, cacbonat tác dụng với HNO₃ loãng tạo ra dung dịch màu hồng nhạt:



- Ở nhiệt độ thường, tinh thể tách ra ở dạng $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; nếu cao hơn 25°C - ở dạng $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

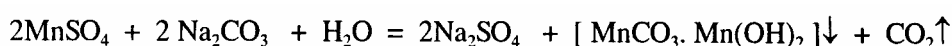
- Dễ tan trong nước, khi nung nóng tách ra NO_2 và MnO_2 :



Đây là phương pháp điều chế MnO_2 nguyên chất.

(7) *Mangan (II) cacbonat* - MnCO_3 - được điều chế bằng cách cho muối $\text{Mn}(\text{II})$ tác dụng với dung dịch cacbonat.

Nếu tác dụng với dung dịch muối cacbonat sẽ thu được muối cacbonat bazơ:



Nếu tác dụng với dung dịch hidro cacbonat đã bão hòa khí CO_2 tạo ra kết tủa màu trắng $\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



- MnCO_3 là chất bột màu trắng, mịn như lông tơ, không tan trong nước ($T_t = 1 \cdot 10^{-10}$ ở 25°C). Khi đun nóng đến 100°C , MnCO_3 bị phân hủy:



Khi để trong không khí ẩm dễ bị oxi hóa chuyển thành màu thẫm lại do tạo ra Mn_2O_3 .

(8) *Mangan (II) sunfua* (MnS). Khi cho muối mangan (II) tác dụng với muối sunfua tan tạo ra kết tủa màu hồng thẫm. Màu của kết tủa thay đổi tùy theo điều kiện tạo kết tủa. Khi để lâu (không có không khí) tạo ra dạng khan MnS màu xanh.

- Để trong không khí, bị oxi hóa chuyển dần thành màu nâu:



- Không tan trong nước ($T_t = 2,5 \cdot 10^{-10}$).

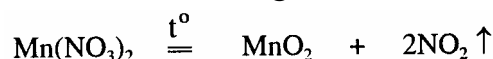
10.7. Các hợp chất với số oxi hóa +4

(1) các muối đơn giản của $\text{Mn}(\text{IV})$ đều không bền. Đa số các muối đều được biết ở dạng muối phức axiđo như $\text{M}_2\text{I}[\text{MnF}_6]$, $\text{M}_2\text{I}[\text{MnCl}_6]$, còn dạng MnF_4 , MnCl_4 đều không bền, dễ bị phân hủy.

- Với mangan(IV) thì bền nhất là MnO_2 và $\text{Mn}(\text{OH})_4$ hay $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

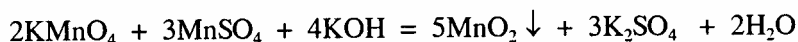
(2) *Mangan(IV) oxit* (MnO_2) là thành phần chính của khoáng chất piroluzit.

MnO_2 tinh khiết được điều chế bằng cách đun nóng $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ đến 200°C :



Các dung dịch muối mangan (II) cũng đều bị oxi hóa bởi bột tẩy,

hipoclorit, KMnO_4 , và những tác nhân oxi hóa khác đều tạo ra MnO_2 trong môi trường kiềm:



- MnO_2 là chất bột màu nâu đen, không tan trong nước.

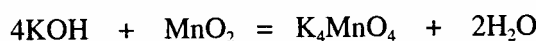
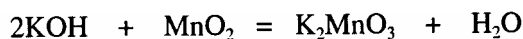
Khi đun nóng bị phân hủy:



và khi đun nóng với H_2SO_4 đặc nóng tạo ra O_2 :



- MnO_2 và hidroxit $\text{Mn}(\text{OH})_4$ đều có tính lưỡng tính. Tác dụng với H_2SO_4 đặc tạo ra muối $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ không bền, còn khi nung nóng chảy với kiềm tạo ra các hợp chất $\text{M}_2^{\text{I}}\text{MnO}_3$ và $\text{M}_4^{\text{I}}\text{MnO}_4$:

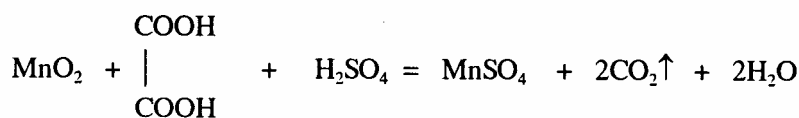
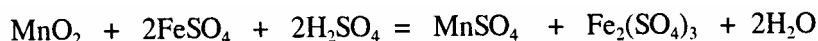


- MnO_2 có tính oxi hóa mạnh và có cả tính khử.

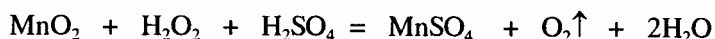
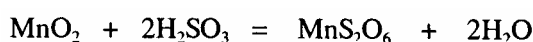
Oxi hóa HCl đặc tạo ra khí clo:



Trong môi trường axit, MnO_2 oxi hóa muối $\text{Fe}(\text{II})$ thành muối $\text{Fe}(\text{III})$, oxi hóa axit oxalic thành CO_2 :

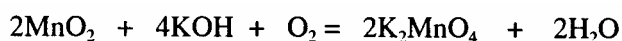


Oxi hóa axit sunfuro thành $\text{Mn}(\text{II})$ dithionat; oxi hóa H_2O_2 thành O_2 :

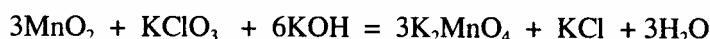


- Khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh hơn, MnO_2 thể hiện tính khử.

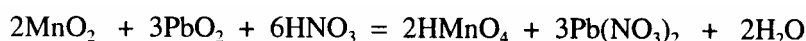
Khi cho MnO_2 trộn với dung dịch KOH 5% đun nóng ở 250°C rồi cho không khí đi qua sẽ tạo ra K_2MnO_4 màu lục:



hoặc



Trong môi trường axit, tạo ra dung dịch màu tím:



(3) Người ta cũng biết được các hợp chất hóa trị IV của tecnexi và reni như TcO_2 , ReO_2 , các halogenua như ReCl_4 , $\text{M}_2^{\text{I}}\text{ReCl}_6$...

(4) MnO_2 là hợp chất có nhiều ứng dụng trong thực tế. Dùng trong công nghiệp thủy tinh để oxi hóa các hợp chất sunfua và các hợp chất của sắt; dùng

trong các mặt nạ phòng độc tránh cacbon oxit. Dùng làm chất oxi hóa trong pin để khử hydro; dùng trong công nghệ chế tạo diêm.

Ngoài ra, MnO_2 được dùng làm chất oxi hóa trong môi trường axit, làm chất xúc tác cho quá trình nhiệt phân $KClO_3$...

10.8. Các hợp chất với số oxi hóa +6

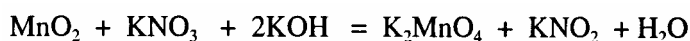
(1) Các hợp chất ứng với số oxi hóa +6 đều không bền. Với mangan, được biết rõ nhất là muối manganat MnO_4^{2-} ; trong dung dịch nước tồn tại cân bằng sau:



vì vậy các muối manganat bền trong môi trường kiềm, còn muối pemanganat bền trong môi trường axit.

- Các muối TcO_4^{2-} , ReO_4^{2-} trong dung dịch nước cũng tồn tại cân bằng như trên.

(2) *Kali manganat* (K_2MnO_4). Như trên đã nêu, nếu nung nóng hỗn hợp gồm MnO_2 với NaOH hoặc KOH khi có mặt của không khí hoặc một tác nhân oxi hóa khác như clorat, nitrat tạo ra manganat:



Hòa tan sản phẩm vào nước tạo ra dung dịch màu xanh lá cây, và khi làm bay hơi trong chân không thu được tinh thể màu xanh lá cây là K_2MnO_4 hoặc $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$, đồng hình với các muối sunfat.

- Khi axit hóa dung dịch K_2MnO_4 tạo ra axit H_2MnO_4 nhưng lại không bền, phân hủy ngay theo phương trình:

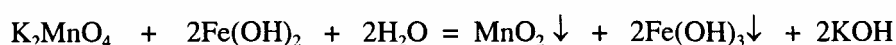
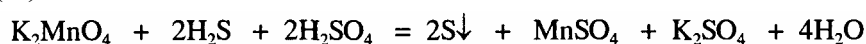


- Khi đun nóng dung dịch K_2MnO_4 tạo ra dung dịch màu tím và kết tủa màu nâu đen:

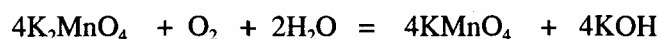
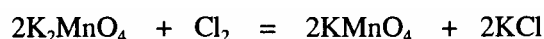


- Các muối K_2MnO_4 , Na_2MnO_4 đều dễ tan trong nước; $BaMnO_4$ ít tan ($T_t = 2,5 \cdot 10^{-10}$)

Nói chung, tất cả các dẫn xuất của mangan (VI) đều có tính oxi hóa mạnh. Trong môi trường kiềm sẽ bị khử đến MnO_2 , còn trong môi trường axit tạo ra muối Mn(II):



- Vì Mn(VI) ứng với số oxi hóa trung gian, nên khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh, các manganat có thể bị oxi hóa tạo thành pemanganat MnO_4^- . Ví dụ:



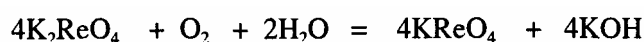
(3) Người ta đã biết được một số hợp chất của Re(VI) như ReF_6 có màu vàng nhạt; ReCl_6 có màu xanh; ReOCl_4 , ReOF_4 ; ReO_3 có màu đỏ. Các hợp chất đó đều có tính axit. Trừ ReO_3 , còn lại dễ dàng bị nước phân hủy:



- Renni trioxit không tác dụng với H_2O và với axit, còn trong kiềm xảy ra quá trình tự oxi hóa khử:

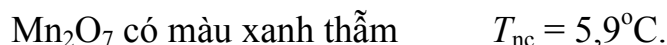


- Các dẫn xuất của Re(VI) thể hiện tính khử, dễ dàng bị oxi hóa, ngay cả oxi của không



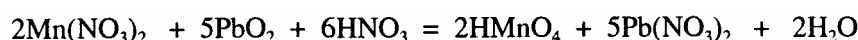
10.9. Các hợp chất với số oxi hóa +7

(1) Theo dãy các hợp chất Mn(VII), Tc(VII), Re(VII) thì độ bền tăng dần. Chẳng hạn, với Mn(VII) chỉ được biết Mn_2O_7 và oxoflorua MnO_3F , còn với Re (VII) đã điều chế một dãy hợp chất ReF_7 , ReOF_5 , ReO_2F_3 , ReO_3F , Re_2O_7 ; ví dụ:

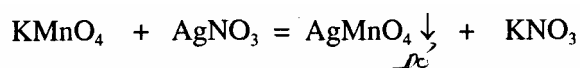


Trong các dẫn xuất của Mn(VII) thì quan trọng nhất trong thực tế là KMnO_4 .

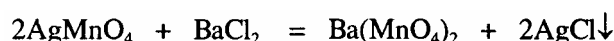
(2) *Axit pemanganic* (HMnO_4) và *anhydrit pemanganic* (Mn_2O_7). Khi đun nóng một dung dịch gồm muối Mn(II) với PbO_2 và HNO_3 tạo ra axit pemanganic:



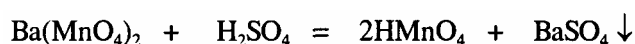
- Khi làm lạnh một dung dịch đặc KMnO_4 và AgNO_3 thu được kết tủa màu đỏ AgMnO_4 ($T_t = 1,6 \cdot 10^{-3}$).



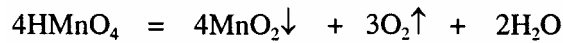
Nếu cho BaCl_2 vào dung dịch có chứa AgMnO_4 thì AgCl sẽ kết tủa ($T_t = 1,78 \cdot 10^{-10}$), còn lại $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ trong dung dịch:



Từ dung dịch bari pemanganat, cho thêm một lượng H_2SO_4 cần thiết, sau khi tách kết tủa BaSO_4 , dung dịch còn lại có chứa HMnO_4 :



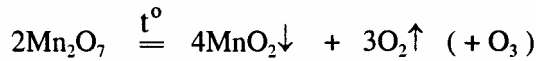
- Axit pemanganic là một axit mạnh tương đương HCl và HNO_3 ; dung dịch chỉ có thể cô đặc đến 20%, sau đó bắt đầu bị phân hủy:



• Anhidrit tương ứng với HMnO_4 là Mn_2O_7 . Mn_2O_7 là chất lỏng, màu xanh thẫm thu được khi cho H_2SO_4 đặc 90% tác dụng với KMnO_4 :

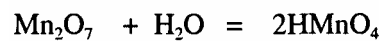


Khi bay hơi, tạo ra hơi màu tím cùng với hơi nước. Khi đun nóng bị phân hủy:

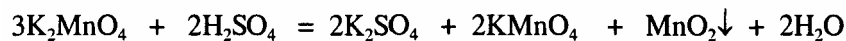


Vì vậy Mn_2O_7 là chất oxi hóa rất mạnh, ete, rượu và nhiều chất hữu cơ khác bốc cháy khi tiếp xúc với Mn_2O_7 .

• Tác dụng với nước tạo ra HMnO_4 :

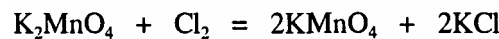


(3) *Kali pemanganat* (KMnO_4) là một muối quan trọng nhất của axit pemanganic. Để điều chế KMnO_4 có thể bằng cách cho K_2MnO_4 tác dụng với H_2SO_4 :

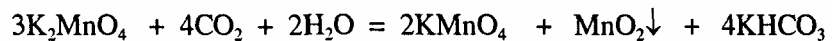


Lọc tách MnO_2 , sau đó cô dung dịch nước lọc. Kali pemanganat có độ hòa tan bé hơn kali sunfat nên kết tinh trước.

• Cũng có thể điều chế bằng cách cho clo tác dụng với K_2MnO_4 :



hoặc cho khí CO_2 tác dụng với dung dịch K_2MnO_4 :

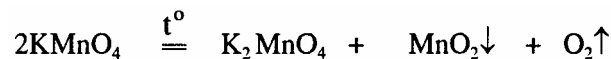


hay



• KMnO_4 ở trạng thái rắn là những tinh thể hình thoi, dễ kết tinh màu tím đỏ gần như đen, có ánh kim. Tan trong nước có màu tím đậm; dung dịch loãng có màu đỏ.

• Ở trạng thái rắn kết tinh đồng hình với KClO_4 . Khi nung nóng bị phân hủy ở 200°C :

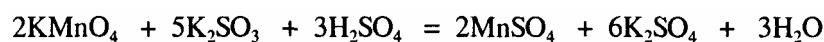


và khi đun sôi với dung dịch kiềm tạo ra K_2MnO_4 và O_2 :

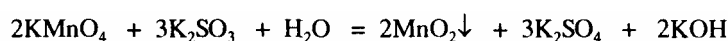


• Kali pemanganat là chất oxi hóa mạnh có nhiều ứng dụng thực tế trong phòng thí nghiệm. Tính oxi hóa của KMnO_4 phụ thuộc vào môi trường của dung dịch, mạnh nhất là môi trường axit. Ví dụ:

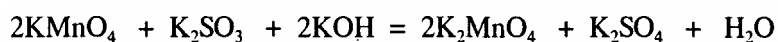
Trong môi trường axit:



Trong môi trường trung tính:

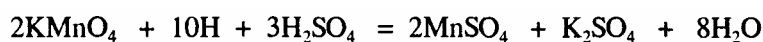


Trong môi trường kiềm:

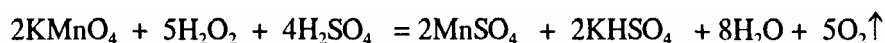


Phản ứng tạo ra K_2MnO_4 Phải có nồng độ kiềm cao và chất khử ít, hơn nữa các phản ứng trên thường xảy ra trong dung dịch loãng, do đó sản phẩm khử trong môi trường kiềm hay trung tính thường là MnO_2 .

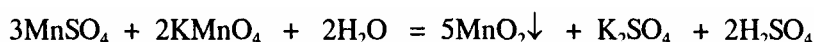
- Trong dung dịch, KMnO_4 oxi hóa được các muối Fe(II) thành muối Fe(III); axit H_2SO_3 thành H_2SO_4 ; sunfit thành sunfat; axit oxalic tạo ra CO_2 và H_2O (60°C); iotua thành iot; axit halogenhidric thành halogen tương ứng; nitrit thành nitrat; hiđro mới sinh thành H_2O ; hiđro sunfua thành lưu huỳnh; thiosunfat thành sunfat; amoniac và muối amoni thành nitơ; muối stanit thành muối stanat... Ví dụ:



- Trong môi trường axit, oxi hóa được cả H_2O_2 :



- KMnO_4 oxi hóa được muối Mn(II) thành MnO_2 :



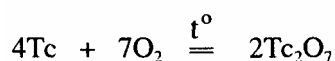
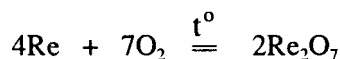
(4) Người ta cũng đã biết các muối kim loại kiềm khác như $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dễ tan; $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dễ tan; RbMnO_4 ít tan ($T_t = 2,9 \cdot 10^{-3}$), CsMnO_4 khó tan ($T_t = 9,1 \cdot 10^{-5}$); muối pemanganat của kim loại kiềm thổ, kim loại nặng như $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dễ tan; $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ tan; AgMnO_4 ít tan ($T_t = 1,6 \cdot 10^{-3}$);

(5) Các hợp chất Tc(II), Re(VII) tương tự các hợp chất của Mn(VII).

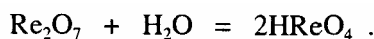
- Các oxit Tc_2O_7 và Re_2O_7 cũng được điều chế bằng cách đun nóng các axit HTcO_4 và HReO_4 :



Cũng có thể thu được khi đun nóng bột Tc hay Re trong luồng khí oxi:



Cả hai đều là chất rắn màu vàng, và đều dễ tan trong nước tạo ra axit tương ứng:



- Các axit HTcO_4 và HReO_4 (axit petecnexic và axit perenic) đều là những

axit mạnh. Phương pháp điều chế chủ yếu là cho kim loại tương ứng tác dụng với HNO_3 30%:



Các dung dịch loãng HTcO_4 và HReO_4 đều không có màu và khi đun nóng bị phân hủy thành anhidrit tương ứng.

- Các muối petecnat và perenat đều không có màu (nếu cation không màu). Đa số đều dễ tan trong nước, một số muối perenat khó tan KReO_4 ($T_t = 1,9 \cdot 10^{-3}$); RbReO_4 ($T_t = 9,6 \cdot 10^{-4}$); CsReO_4 ($T_t = 4 \cdot 10^{-4}$); AgReO_4 ($T_t = 7,9 \cdot 10^{-5}$); $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ ($T_t = 5,3 \cdot 10^{-2}$).

(6) So sánh với các dẫn xuất của Mn(VII) thì các dẫn xuất của Tc(VII) và Re(VII) bền hơn.

Chẳng hạn:

Mn_2O_7 ở trạng thái lỏng; $\Delta H_{298} = -743$ kJ/mol.

Tc_2O_7 ở trạng thái rắn; $\Delta H_{298} = -1117$ kJ/mol.

Re_2O_7 ở trạng thái rắn; $\Delta H_{298} = -1243$ kJ/mol.

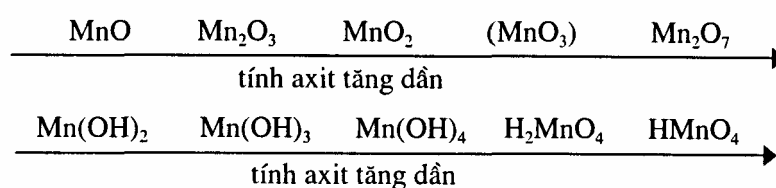
- HMnO_4 chỉ cô đặc đến 20%, còn HTcO_4 và HReO_4 có thể cô dung dịch đến khô.

Các axit đó đều có tính oxi hóa mạnh và tính axit mạnh, nhưng tính oxi hóa và tính axit giảm dần từ HMnO_4 đến HReO_4 .

- Muối perenat rất bền khi nung nóng, ví dụ KReO_4 nóng chảy ở 555°C và đến 1370°C vẫn chưa bị phân hủy; trong khi đó KMnO_4 bị phân hủy ở 200°C .

- Người ta chưa biết được hợp chất không chứa oxi của Mn(VII) nhưng đã điều chế được các hợp chất của Re(VII) như Re_2S_7 , HReS_4 ...

- (7) Với mangan, tạo ra các oxit và các hidroxit ứng với bậc oxi hóa từ thấp đến cao và sự biến đổi bậc oxi hóa ảnh hưởng đến tính chất của chúng:



- Tính axit tăng theo dãy trên cũng có thể giải thích trong khuôn khổ sự tương quan điện tích và bán kính của các ion. Khi chuyển từ Mn(II) - Mn(VII), bán kính của ion giảm dần, điện tích của ion tăng dần, nên khả năng tách ion H^+ tăng dần theo chiều từ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ đến HMnO_4 .

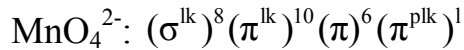
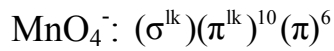
- Độ bền của ion MnO_4^- lớn hơn độ bền của ion MnO_4^{2-} cũng được giải thích trong phạm vi của thuyết obitan phân tử như sau:

Trong ion phức hình 4 mặt, chẳng hạn như MnO^{4+} , CrO^{4+} , MnO_4^{2-} ... thì các obitan của chất tạo phức tham gia hình thành liên kết gồm 5 obitan $(n-1)d$;

một obitan ns và ba obitan np , với các obitan p của bốn phối tử.

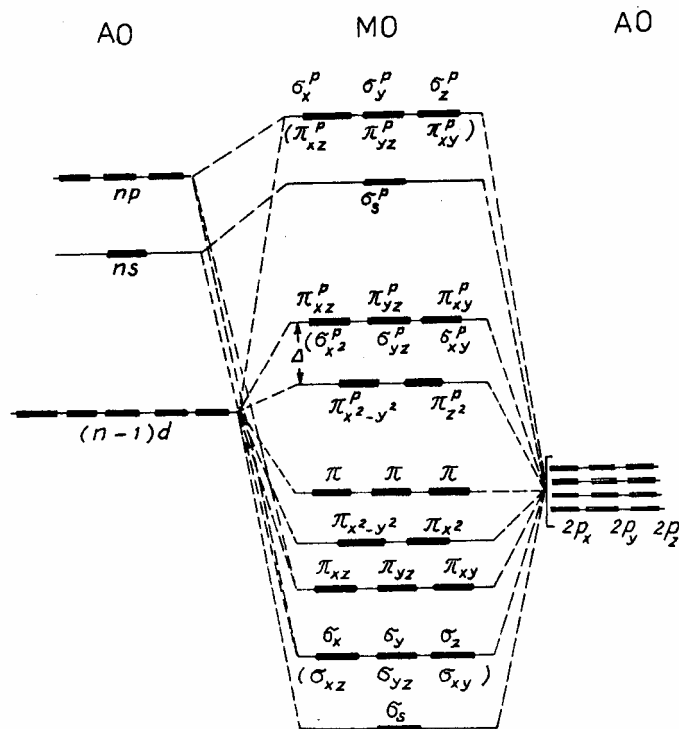
- Trong ion MnO_4^- có 24 electron hóa trị gồm 7 electron của nguyên tử Mn ($3d^5 4s^2$), 16 electron của 4 nguyên tử oxy O ($2p^4$) và 1 electron do tích điện của ion. Trong ion MnO_4^{2-} có 25 electron hóa trị đã tham gia hình thành liên kết.

Sự phân bố electron trong các obitan phân tử (MO) trong ion MnO_4^- và ion MnO_4^{2-} có cấu hình như sau (hình 65).



Như vậy, trong ion MnO_4^- có một electron hóa trị chiếm MO phản liên kết, do đó ion MnO_4^- kém bền hơn ion MnO_4 .

Tương tự như vậy, trong các ion MnO_4^{3-} ; MnO_4^{4-} có 2 và 3 electron chiếm MO phản liên kết nên càng kém bền, và vì vậy chúng ta hiểu được tính không bền của số phối trí 4 trong hợp chất Mn(IV) và cũng hiểu được vì sao các ion MnO_4^{3-} , MnO_4^{4-} không tồn tại.



Hình 65. Các mức năng lượng của phức chất bốn mặt với liên kết ~

CHƯƠNG 11

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VIII B

(SẮT - COBAN - NIKEN VÀ HỌ PLATIN)

11.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIIB

(1) Nhóm VIIIB gồm 9 nguyên tố thuộc họ *d* ở các chu kỳ 4; 5; 6 thuộc bảng tuần hoàn.

- **Sắt** (Ferrum) được biết từ thời kỳ cổ đại. **Coban** (Cobaltum) được một nhà khoa học Thụy Điển là Bran(G.Bandt) tìm ra năm 1775. **Niken** (Niccolum) được tìm ra năm 1751 bởi nhà hóa học kiêm khoáng vật học người Thụy Điển là Cronstet (A. Cronstedt) và đến đầu thế kỷ thứ 19 mới được nhà hóa học người Đức là Richte (J. Richter) nghiên cứu kỹ về tính chất của niken kim loại.

- Ruteni (Ruthenium) do nhà hóa học người Nga là Claoxơ (K.Klaus) tìm ra năm 1843; hai nguyên tố rodi (Rhodium) và palađi (Palladium) đều tìm ra năm 1803 do phát minh của nhà hóa học người Anh là Volaston (W. Wollaston); osmi (Osmium) và iriđi (Iridium) do nhà hóa học người Anh là Thenơ (S. Tennant) tìm ra năm 1804, còn platin (Platinium) đã biết từ thời cổ đại.

(2) Khi so sánh tính chất lý học và hóa học cơ bản của các nguyên tố nhóm VIIIB, người ta thấy các nguyên tố sắt, coban và niken có tính chất tương tự nhau, nên được xếp chung thành họ sắt; các nguyên tố còn lại có tính chất giống nhau theo chiều thẳng đứng, nên được xếp chung thành họ platin. Nói cách khác, khi khảo sát các tính chất của các nguyên tố nhóm VIIIB, người ta không xem nhóm này là một nhóm thống nhất như các nhóm khác, mà xem là những bộ ba chuyển tiếp giữa các nguyên tố nhóm VIIIB (Mn, Tc, Re) và nhóm IB(Cu, Ag, Au). Tóm tắt như sau:

HỌ SẮT

25		26	27	28	29
Mn		Sắt	Coban	Niken	Cu

HỌ PLATIN

43		44	45	46	47
Tc		Ruteni	Rodi	Paladi	Ag
75		76	77	78	79

(3) Nguyên tử khối, sự phân bố electron và trạng thái hóa trị của các nguyên tố đó như sau:

Nguyên tố	Kí hiệu	Nguyên tử khối	Phân bố electron						Hóa trị
			2	8	14	2			
Sắt	Fe	55,847	2	8	14	2			I, II, III, IV, VI
Coban	Co	58,933	2	8	15	2			I, II, III, IV
Niken	Ni	58,710	2	8	16	2			I, II, III, IV
Ruteni	Ru	101,070	2	8	18	15	1		II, III, IV, V, VI, VII, VIII
Rodi	Rh	102,905	2	8	18	16	1		I, II, III, IV, VI
Paladi	Pd	106,400	2	8	18	18	0		II, III, IV
osmi	Os	190,200	2	8	18	32	14	2	II, III, IV, VI, VIII
Iridi	Ir	192,220	2	8	18	32	15	2	I, II, III, IV, VI
Platin	Pt	195,090	2	8	18	32	17	1	I, II, III, IV, VI

(4) Về tính chất, các nguyên tố thuộc nhóm VIIIB có những nét chung như sau:

- Đều có tính chất của kim loại, màu sắc từ xám đến xám trắng; rất khó nóng chảy và rất khó bay hơi; thể tích nguyên tử thấp.
- Tất cả đều có khả năng hấp thụ hydro trên bề mặt ít hoặc nhiều và gây ra hoạt tính cao của hydro (hydro hoạt động).
- Tất cả đều có tác dụng xúc tác cho phản ứng hóa học vô cơ hoặc hữu cơ.
- Đều có khuynh hướng tạo phức, đặc trưng nhất là phản ứng tạo phức với NH₃, với CO và cả với NO.
- Có khả năng tạo ra nhiều hợp chất có hóa trị khác nhau và có thể dễ chuyển hóa từ trạng thái hóa trị này đến trạng thái hóa trị khác.
- Đều tạo ra hợp chất có màu ngay cả ở trạng thái tự do (dạng hydrat hóa).
- Hidroxit của chúng đều có tính bazơ yếu, hoặc axit yếu, hoặc có tính lưỡng tính.
- Có ái lực yếu đối với oxi và giảm dần từ trái sang phải; nhưng lại có ái lực mạnh với lưu huỳnh và tăng dần từ trái sang phải. Về mặt này, các nguyên tố nhóm VIIIB tương tự nhóm IB.

(5) Về cấu hình electron, nguyên tố nhóm VIIIB đều thuộc họ *d* mà nguyên tử lấp đầy dần các obitan *d* ở lớp $(n - 1)$ - (n là số thứ tự của chu kỳ).

(6) Tinh thể các kim loại đó có cấu trúc theo mạng như sau:

Fe	Co	Ni
Mạng lập phương tâm khối	Mạng lục phương	Mạng lập phương tâm diện
$a = 2,8664 \text{ \AA}$	$a = 1,5063 \text{ \AA}$	$a = 3,5238 \text{ \AA}$

	$c = 4,0795 \text{ \AA}$	
<p>Ru</p> <p>Mạng lục phương</p> <p>$a = 2,7085 \text{ \AA}$</p> <p>$c = 4,2816 \text{ \AA}$</p>	<p>Rh</p> <p>Mạng lập phương tâm diện</p> <p>$a = 3,8044 \text{ \AA}$</p>	<p>Pd</p> <p>Mạng lập phương tâm diện</p> <p>$a = 3,8907 \text{ \AA}$</p>
<p>Os</p> <p>Mạng lục phương</p> <p>$a = 2,7353 \text{ \AA}$</p> <p>$c = 4,3191 \text{ \AA}$</p>	<p>Ir</p> <p>Mạng lập phương tâm diện</p> <p>$a = 3,8938 \text{ \AA}$</p>	<p>Pt</p> <p>Mạng lập phương tâm diện</p> <p>$a = 3,9239 \text{ \AA}$</p>

CÁC KIM LOẠI HỌ SẮT

11.2. Nhận xét chung về kim loại họ sắt

(1) • Cả ba kim loại sắt, coban và niken - ở trạng thái kim loại cũng như ở trạng thái hợp chất đều có những đặc điểm giống nhau về tính chất.

- Cả ba kim loại đều tạo ra các muối có số oxi hóa +2 ; ngoài ra sắt tạo ra các muối có số oxi hóa +3; coban(II) dễ dàng chuyển thành Co(III) nhưng thường gặp trong các hợp chất phức; với niken thì chủ yếu tạo ra hợp chất Ni(II).

- Khuynh hướng tạo ra hợp chất hóa trị I tăng từ sắt đến niken; niken dễ dàng tạo ra hợp chất hóa trị I tương tự đồng.

Hóa trị cực đại của sắt là VI (trong ferat FeO_4^{2-}) tương tự mangan; trong khi đó hóa trị của coban và niken là (IV) trong các hợp chất của đioxit dễ dàng bị phân hủy tách ra oxi.

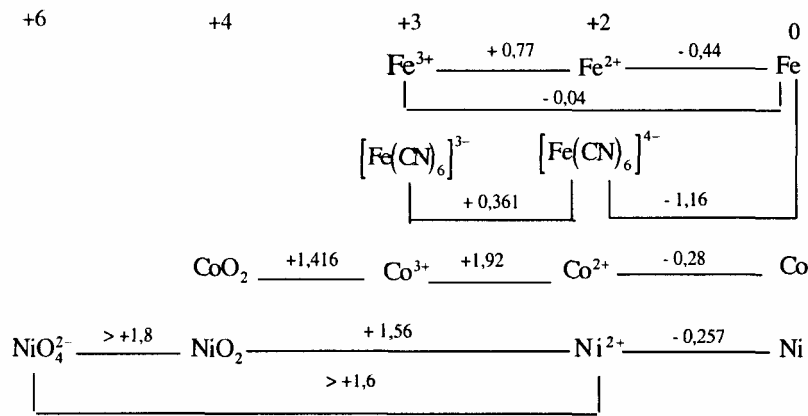
(2) Bảng 42 là một số đặc điểm nguyên tử của ba nguyên tố trên .

Bảng 42. Một số đặc điểm của Fe - Co - Ni

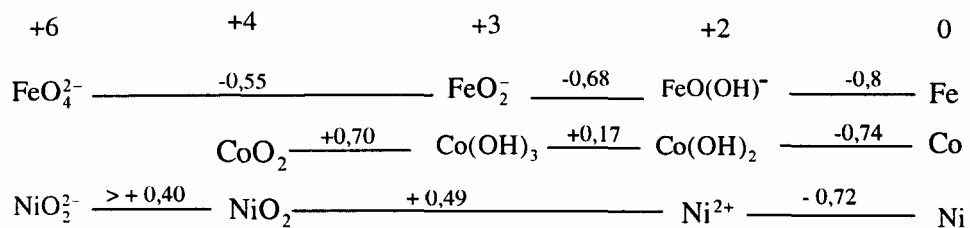
	Fe	Co	Ni
Electron hóa trị	$3d^6 4s^2$	$3d^7 s^2$	$3d^6 4s^2$
Bán kính nguyên tử \AA	1,26	1,25	1,24
Bán kính ion M^{2+} (\AA)	0,80	0,78	0,74
Bán kính ion M^{3+} (\AA)	0,67	0,64	-
Thế ion hóa I_1 (eV)	7,90	7,86	7,63

(3) Thế điện cực : tóm tắt theo sơ đồ sau :

- Trong môi trường axit:

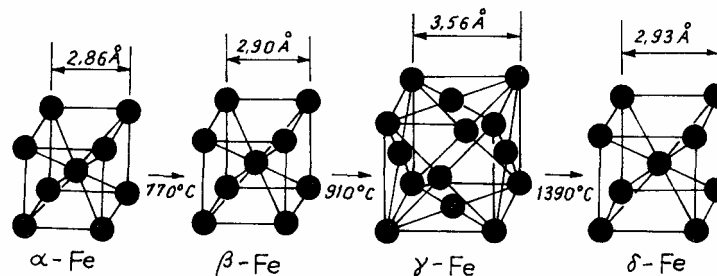


• Trong môi trường bazơ:



(4) Về cấu tạo tinh thể :

• Sắt có bốn dạng thù hình, có cấu tạo như hình 66.



Hình 66. Mạng tinh thể các dạng thù hình của Fe.

Ở điều kiện thường đến 770°C tồn tại dạng α - Fe có mạng lập phương tâm khối ; ở 770°C dạng α - Fe chuyển thành dạng β - Fe, mạng tinh thể không thay đổi nhưng độ dài giữa hai nguyên tử tăng lên; đến 910°C chuyển thành dạng γ - Fe, mạng tinh thể thay đổi thành mạng lập phương tâm diện; đến 1390°C lại chuyển thành mạng lập phương tâm khối là dạng δ - Fe.

• Coban có hai dạng thù hình. Ở điều kiện thường đến 417°C tồn tại dạng α - Co có mạng lục phương ($a : 2,5063 \text{ \AA}$, $c - 4,0795 \text{ \AA}$); đến $\sim 480^\circ\text{C}$ tồn tại dạng β - Co có mạng lập phương tâm diện ($a : 3,5441 \text{ \AA}$).

• Niken tồn tại hai dạng thù hình. Thấp hơn 250°C ở dạng α - Ni có mạng lục phương ($a = 2,65 \text{ \AA}$, ($c = 4,32 \text{ \AA}$); cao hơn 250°C chuyển thành dạng β - Ni với mạng lập phương tâm diện ($a = 3,5238 \text{ \AA}$).

11.3. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị

(1) • Sắt thuộc các nguyên tố phổ biến nhất cấu tạo nên vỏ quả đất. Khoáng vật chủ yếu của sắt là manhetit (Fe_3O_4), hematit đỏ (Fe_2O_3), hematit nâu [$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Ngoài ra, một lượng sắt khá lớn ở dạng khoáng chất xiderit (FeCO_3) và cả trong quặng với lưu huỳnh, arsen như pirít FeS_2 ... tuy nhiên pirit không phải là chất dùng để điều chế sắt mà dùng để điều chế H_2SO_4 . Hàm lượng của coban trong vỏ quả đất ít hơn nhiều so với sắt. Khoáng vật quan trọng của coban là cobantin (CoAsS). Coban ở lẫn với các kim loại khác như Cu, Ni, Ag, Fe, Mn trong các quặng đa kim.

• Hàm lượng của niken trong vỏ quả đất nhiều hơn coban. Khoáng vật chủ yếu của niken là penlađit là quặng sunfua của ni ken, đồng và sắt. Ngoài ra còn có các loại quặng khác như gacnierit ($\text{NiSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$), quặng smantit là quặng arsenua của Ni, Co, Fe.

(2)• Trong các *thiên thạch đá* có khoảng 5,15%Fe; 0,01%Co; 0,14%Ni(% nguyên tử), nhưng trong các *thiên thạch sắt* có đến 90%Fe; 8,5Ni; 0,5%Co cùng với một ít tạp chất khác. Hàng năm có đến trên 1000 thiên thạch rơi xuống trái đất chủ yếu là thiên thạch sắt. Thiên thạch sắt lớn nhất nặng 60 tấn phát hiện năm 1920 ở Tây Nam châu Phi.

• Trong cơ thể động vật, sắt có trong *hemoglobin*, chức năng chính của phức chất này là liên kết oxi phân tử và chuyển oxi đó vào các mô. Ngoài ra, còn có trong *mioglobin* là chất protein dự trữ oxi trong cơ bắp; có trong phức chất feritin cũng là protein có chức năng tạo nên những hợp chất khác chứa sắt cần cho cơ thể của sinh vật. Gan và lá lách là bộ phận giàu sắt nhất trong cơ thể.

• Coban thuộc số nguyên tố quan trọng đối với con người, vitamin B_{12} hay cobanamin là phức chất của coban có chứa 4,5% Co về khối lượng, dùng để chữa bệnh thiếu máu.

(3) Trong nước đại dương, các nguyên tố họ sắt, coban, niken ở dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$; Co^{2+} , CoSO_4 ; Ni^{2+} , NiSO_4 [theo D. Golldberg (1963)] ứng với thành phần hóa học trung bình như sau (theo A.P. Vinogradov -1967):

Nguyên tố	Hàm lượng	
	%	mg/l

Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	0,0005
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	0,002

(4) Hàm lượng ba nguyên tố trong các mẫu đá ở Mặt Trăng có các hàm lượng như sau:

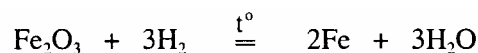
Nguyên tố	Hàm lượng trung bình (số gam/ 1g mẫu đá)		
	Apollo - 11	Apollo -12	Luna - 6
Fe	0,134	0,132	-
Co	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
Ni	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,171 \cdot 10^{-4}$

(5)• Sắt có bốn đồng vị bền là ^{54}Fe (5,84%); ^{56}Fe (91,68%); ^{57}Fe (2,17%); ^{58}Fe (0,31%); trong số các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ^{55}Fe là bền hơn cả, có chu kỳ bán hủy là 2,9 năm. Coban có tám đồng vị từ ^{54}Co đến ^{61}Co nhưng chỉ có ^{59}Co là đồng vị thiên nhiên (100%), số đồng vị còn lại đều là đồng vị phóng xạ trong đó bền nhất là ^{60}Co có chu kỳ bán hủy là 5,2 năm, kém bền nhất là ^{54}Co với chu kỳ bán hủy là 0,18 giây.

• Niken có 11 đồng vị từ ^{56}Ni đến ^{66}Ni , trong đó có năm đồng vị thiên nhiên là ^{58}Ni (67,76%); ^{60}Ni (26,16%); ^{61}Ni (1,25%); ^{62}Ni (3,66%); ^{64}Ni (1,16%). Trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ^{59}Ni có chu kỳ bán hủy là 7,5. 104 năm bền nhất, và đồng vị ^{65}Ni kém bền nhất có chu kỳ bán hủy là 0,108 ngày đêm.

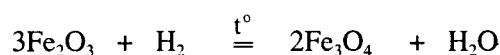
11. 4. Điều chế Fe, Co, Ni

(1) • Sắt tinh khiết được điều chế bằng cách dùng H_2 tinh khiết để khử oxit sắt tinh khiết :

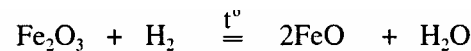


Quá trình khử xảy ra ở khoảng $175 - 270^\circ\text{C}$; ở nhiệt độ đó, sản phẩm thu được là loại *sắt tự cháy* khi tiếp xúc với không khí loại sắt này sẽ bị oxi hóa nhanh và nóng đỏ lên. Để thu được sản phẩm có độ bền cao đối với không khí, quá trình khử phải thực hiện ở nhiệt độ cao hơn khoảng $550 - 650^\circ\text{C}$; ở điều kiện đó, sắt thu được ở dạng bột mịn không còn có khả năng tự cháy.

Quá trình khử xảy ra theo từng giai đoạn, ban đầu tạo ra Fe_3O_4 , sau đó mới tạo thành Fe:

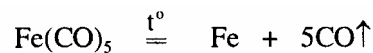


Nếu nung ở 573⁰C thì tạo ra oxit FeO:



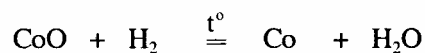
Nếu quá trình khử xảy ra khi tăng nhiệt độ đến khoảng 700 - 1000⁰C không thu được dạng bột mịn mà ở dạng *sắt rèn* tức là ở dạng khối chảy.

- Có thể điều chế bằng phương pháp nhiệt phân Fe(CO)₅ sắt pentacacbonyl:



- Sắt rất tinh khiết có thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch muối Fe(II) chẳng hạn như FeSO₄. FeCl₂, với dương cực là tấm Fe - Cr, còn âm cực là sắt tinh khiết. Quá trình điện phân phụ thuộc vào các yếu tố như pH của dung dịch, nồng độ của chất điện phân, mật độ dòng của anot và catot.

(2) • Coban tinh khiết được điều chế bằng cách dùng H₂ để khử coban(II) oxit CoO hoặc các oxit khác :



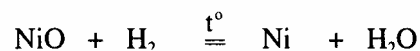
Khi nung đến 120⁰C quá trình khử đã bắt đầu xảy ra, đến 250⁰C thu được (*coban tự* hay).

Nếu nung đến khoảng 400⁰C, sản phẩm thu được ở dạng bột hoàn toàn bền đối với không khí khô.

Sản phẩm thu được phụ thuộc vào nhiệt độ, chẳng hạn ở 450⁰C thu được dạng thù hình β - Co (mạng lập phương), ở nhiệt độ thấp hơn 450⁰C sẽ thu được dạng α - Co (mạng lục phương).

- Coban tinh khiết có thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch CoSO₄ trong nước với dương cực bằng thép không gỉ đã được xử lý bề mặt và âm cực bằng tấm chì tinh khiết hóa học. Sản phẩm thu được có chứa 99,1% - 99,2% coban, tạp chất còn lại là niken.

(3)• Niken tinh khiết cũng được điều chế bằng các phương pháp như trên. Khi dùng H₂ để khử oxit NiO:

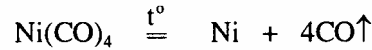


nếu nung ở 270 - 280⁰C thu được *niken tự* (hay, còn ở 350 - 400⁰C hoặc cao hơn thu được niken bột, hoàn toàn bền đối với không khí.

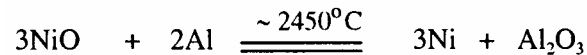
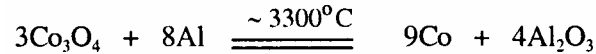
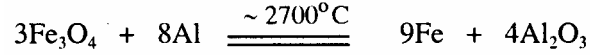
- Niken bột cũng được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch NiSO₄ trong nước với dương cực bằng các lá (Fe - Ni), còn âm cực bằng Ni; pa của dung dịch chất điện phân ở khoảng từ 4 - 4,5 .

- (Niken tinh khiết cũng có thể điều chế bằng cách nhiệt phân niken

tetracacbonyl Ni(CO)₄ :

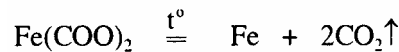


(4) Ngoài các phương pháp đã nêu, các kim loại trên đều có thể điều chế bằng phương pháp nhiệt nhôm thu được kim loại khối nóng chảy :



Các phản ứng tỏa ra một lượng nhiệt khá lớn đủ để cho chất phản ứng nóng chảy. Sản phẩm thu được không tinh khiết.

(5) Như trên đã nêu , các kim loại Fe, Co, Ni ở trạng thái bột rất nhỏ tách ra từ các hợp chất có khả năng tự cháy, nghĩa là tự bốc cháy trong không khí ở ngay nhiệt độ thường. Bột tự cháy của sắt cũng có thể điều chế bằng cách nung cẩn thận Fe(II) oxalat:



Các hạt sắt điều chế bằng cách đó có đường kính khoảng $5 \cdot 10^{-8}$ cm do đó bề mặt tiếp xúc rất lớn nên đã làm tăng tốc độ oxi hóa, tuy nhiên nguyên nhân quan trọng là do cấu trúc mạng tinh thể của các hạt so với kiến trúc bền của kim loại đó.

11. 5. Tính chất lý học của Fe, Co, Ni và ứng dụng

(1)• Cả ba nguyên tố là những kim loại màu trắng có ánh kim ; Fe và Co có màu xám, còn Ni có màu trắng bạc.

- Một số hằng số lý học của Fe, Co, Ni nêu ra ở bảng 43.

Bảng 43. Một số hằng số lý học quan trọng của Fe, Co, Ni

Tính chất	Fe	Co	Ni
Khối lượng riêng (g / cm ³)	7,9	8,9	8,9
Nhiệt độ nóng chảy (T_{nc} , °C)	1539	1495	1455
Nhiệt độ sôi (T_s , °C)	2740	2900	2730
Độ dẫn điện (Hg =1)	10	10	14
Độ dẫn nhiệt (Hg =1)	10	8	7
Độ âm điện ^{<1>}	1,8	1,7	1,8

⁽¹⁾Theo Pauling.

- Sắt và niken dễ rèn, dễ dát mỏng; coban cứng và giòn.

(2)• Ở điều kiện thường , khác với tất cả các kim loại, ba nguyên tố Fe, Co,

Ni đều là chất sắt từ tức là chất bị nam châm hút. Tuy nhiên, trong bốn dạng thù hình của Fe, chỉ có α - Fe mới có tính sắt từ, nghĩa là tính sắt từ của sắt chỉ ở nhiệt độ đến 770°C , trên nhiệt độ đó tính sắt từ của sắt biến mất, mặc dù mạng tinh thể không đổi, sắt chỉ còn lại tính thuận từ.

- Coban có tính sắt từ ở nhiệt độ 1075°C , còn niken - ở 362°C ; trên nhiệt độ đó tính sắt từ của coban và niken sẽ mất.

- Một số hợp chất của các nguyên tố trên cũng có tính sắt từ, do đó người ta đã làm giàu quặng sắt bằng phương pháp từ học.

- Ngoài tính chất bị nam châm hút, dưới tác dụng của dòng điện các chất sắt từ sẽ trở thành nam châm. Tuy nhiên, sắt nguyên chất chỉ tác dụng như một nam châm khi chịu tác dụng của dòng điện, còn thanh thép khi đã nam châm hóa thì sau đó vẫn tác dụng như một nam châm vĩnh cửu.

(3) • Sắt là kim loại quan trọng nhất đối với các ngành kỹ thuật và công nghiệp hiện đại. Cả ba kim loại được dùng chủ yếu để tạo ra các hợp kim đặc biệt là các loại thép.

- Nhiều hợp chất của sắt có ý nghĩa quan trọng trong thực tế như FeCl_3 dùng làm chất đông tụ khi làm sạch nước, làm chất cầm máu, làm chất xúc tác trong hóa học hữu cơ. Các muối ferit của kim loại hóa trị hai dùng trong kỹ thuật máy tính.

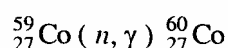
Các oxit của sắt không những là nguồn điều chế nhiều hợp chất của sắt mà còn là nguồn nguyên liệu quan trọng của ngành luyện kim đen.

(4) • Hơn 3/4 lượng coban được sản xuất dùng để chế tạo thép và hợp kim đặc biệt. Coban truyền cho thép tính cứng và tính chịu mòn nên loại thép có chứa coban dùng để chế tạo các dụng cụ cắt gọt khác nhau.

- Một số hợp kim của coban dùng trong kỹ thuật quốc phòng và kỹ thuật tên lửa.

Coban là vật liệu sắt từ, nhiều hợp kim của coban cũng có tính sắt từ. Hợp chất giữa các kim loại của coban và samari (SmCo_5) và một số kim loại đất hiếm khác được dùng làm vật liệu để chế tạo nam châm vĩnh cửu mạnh.

- Đồng vị ${}_{27}^{60}\text{Co}$ được điều chế theo phản ứng:



được dùng rộng rãi trong y khoa để chữa bệnh ung thư.

(5) • Niken có nhiều ứng dụng hơn coban, có nhiều ứng dụng trong nhiều ngành kinh tế quốc dân, hơn 80% lượng niken được sản xuất, dùng trong ngành luyện kim.

- Thép có chứa niken có độ bền cao về mặt hóa học và cơ học; niken được

dùng để mạ lên bề mặt các sản phẩm làm bằng vật liệu dễ bị ăn mòn.

- Hợp kim Monel (A. Monel là giám đốc một công ty ở Canada đã chế tạo ra loại hợp kim này) có độ bền cao với môi trường ăn mòn, được sử dụng nhiều trong ngành chế tạo máy cho công nghệ hóa học , đóng tàu... Một số hợp kim khác của niken được dùng để sản xuất các loại tiền thay cho bạc.

- Niken và hợp kim của nó được dùng trong kỹ thuật hàng không và vũ trụ , trong công nghiệp hóa chất dùng làm chất xúc tác.

(6) • Một điều cần chú ý là khi nói đến tính chất lý học của sắt cần đề ý đến thành phần tạp chất có trong sắt với hai loại :

- *Sắt có độ tinh khiết* cao có chứa dưới 0,001% tạp chất, có từ tính tốt và dễ hàn, nhưng tính chất cơ học không cao, độ bền kém hơn nhiều so với gang và các loại thép; không thể dùng trong vật liệu chế tạo.

- *Sắt tinh khiết kỹ thuật* còn gọi là *thép điện kỹ thuật* có chứa 0,02 - 0,04% cacbon, ngoài ra còn có các tạp chất khác như oxi , nhơ, lưu huỳnh, photpho cũng có từ tính tốt và dễ hàn, có tính cơ học cao, dùng làm vật liệu chế tạo.

11.6. Tính chất hóa học của Fe, Co, Ni

Fe, Co, Ni là những kim loại hoạt động trung bình. Tác dụng được với nhiều đơn chất và hợp chất. Hoạt tính hóa học giảm dần từ Fe đến Ni. Chẳng hạn, Fe dễ dàng bị oxi hóa trong không khí ẩm; Co bền ở điều kiện thường, đun nóng đến 300°C thì bị oxi oxi hóa; còn niken bắt đầu bị oxi hóa ở 500°C.

(1) • Cả ba kim loại đều không phản ứng trực tiếp với hiđro, nhưng ở trạng thái bột nhỏ và ở nhiệt độ cao đều hấp thụ hiđro với lượng khá lớn. Các hợp chất với hiđro của chúng đều không có thành phần xác định và điều chế bằng phương pháp gián tiếp. Các hiđrua đều bền như : FeH, FeH₂, FeH₃; CoH, CoH₂ ; NiH, NiH₂

- Độ hòa tan của hiđro trong sắt nóng chảy phụ thuộc vào dạng thù hình của sắt. dạng γ - Fe là dung môi tốt hơn cả so với các dạng thù hình khác, ở 1540°C có thể hòa tan được 18gH₂ trong 100g Fe; người ta cũng đã nghiên cứu thấy rằng sự giải hấp thụ bắt đầu ở 150 - 300°C.

- Coban hấp thụ hiđro kém hơn nhiều. Ở 1200°C ,100g coban hấp thụ được 5,46 cm³ hiđro. Coban điện phân hấp thụ kém, còn coban tấm hầu như không hấp thụ hiđro.

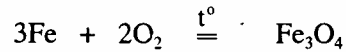
- Đặc biệt là niken hấp thụ mạnh hiđro, khả năng đó cho phép dùng niken làm chất xúc tác trong quá trình hiđro hóa các chất hữu cơ.

Độ hòa tan của hiđro trong niken có khác nhau phụ thuộc vào trạng thái rắn

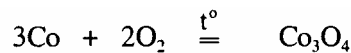
hay lỏng. Ở 1600°C, 100g niken hòa tan được 43cm³ hiđro.

(3)• Ở điều kiện thường sắt, coban và niken đều bền với không khí và nước.

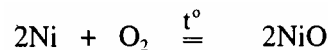
Khi nung bột Fe trong không khí hoặc trong oxi tạo ra Fe₃O₄ :



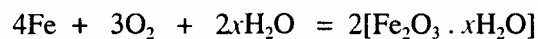
Ở nhiệt độ nóng trắng, coban bị oxi hóa tạo ra Co₃O₄:



Còn niken bị oxi hóa chậm hơn, bắt đầu ở 500⁰C tạo ra NiO:

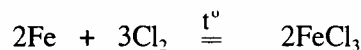


(4) • Trong không khí ẩm, sắt có lẫn các tạp chất sẽ bị *gỉ*, tức là bị ăn mòn trên bề mặt. Lớp gỉ tạo nên có thành phần chủ yếu là Fe₂O₃. xH₂O, lớp gỉ này xốp và giòn nên không bảo vệ được cho sắt. Phản ứng tạo gỉ chủ yếu theo Phương trình:

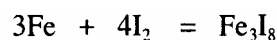


Tốc độ tạo ra gỉ sắt lớn nhất ở các đầu mút, ở chỗ bề cong đặc biệt ở các vết cắt ; còn ở phần phẳng của tấm sắt bị ăn mòn ở mức độ nhỏ.

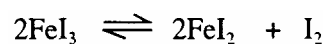
(5) • Cả ba kim loại đều phản ứng mạnh với các halogen. Khi đun nóng sắt kim loại với các halogen thu được Fe(III) halogenua khan FeX₃; ví dụ:



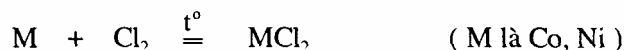
Tuy nhiên khi nghiền bột tốt với bột sắt tạo ra sản phẩm có thành phần là Fe₃I₈ (hay 2FeI₃ .FeI₂).



nghĩa là hỗn hợp có cả iotua Fe(III) và Fe(II). Nói cách khác, FeI₃ chỉ bền trong cân bằng với lượng dư khá lớn FeI₂

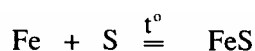


• Coban và niken tác dụng trực tiếp với các halogenua tạo ra muối ứng với số oxi hóa +2 của kim loại. Ví dụ: khi đốt cháy coban hay niken trong luồng khí chỉ tạo ra CoCl₂ và NiCl₂ ; tương tự như vậy với brom.



nhưng với flo, coban tạo ra hỗn hợp COF₂ + COF₃

(6)• Khi nung hỗn hợp gồm S với các kim loại họ sắt tạo ra các sunfua :



Co và Ni cũng có phản ứng tương tự tạo ra COS và NIS.

Selen và telur phản ứng trực tiếp với Fe, Co, Ni:

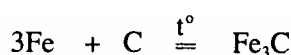
Với Fe tạo ra : FeSe, FeSe₂ ; FeTe, FeTe ; trong đó FeSe và FeSe₂ là chất bán dẫn.

Với Co tạo ra : CoSe, CoSe₂ ; CoTe, CoTe₂.

Với Ni tạo ra : Ni Se, NiSe₂ ; NiTe, NiTe₂

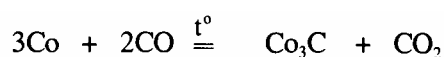
(7) • Cả ba kim loại đều không phản ứng trực tiếp với nitơ. Các hợp chất như Fe₂N, Fe₄N; Co₂N, Co₃N, Co₃N₂; Ni₃N, Ni₃N₂ đều được điều chế bằng phương pháp gián tiếp và đều ít bền. Tác dụng với photpho trong các ampun hàn tạo ra dung dịch rắn ứng với các hợp chất có thành phần Fe₃P, Fe₂P, FeP, FeP₂ ; Co₂P, CoP, CoP₃; Ni₃P, Ni₂P, NiP₃.

(8)• Fe, Co, Ni tạo ra hợp chất với cacbon ứng với thành phần M₃C và M₂C, trong đó quan trọng nhất là Fe₃C:



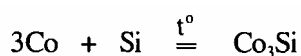
Fe₃C được điều chế bằng cách nung Fe với C ở 250⁰C.

Các hợp chất ứng với thành phần như trên của Co và Ni được điều chế bằng phương pháp gián tiếp, chẳng hạn khi nung coban bột với CO:

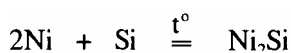


• Fe tạo ra các silixua quan trọng như FeSi₂, FeSi, Fe₃Si₂ và Fe₂Si có trong thành phần của ferrosilic.

• Coban tạo ra các hợp chất Co₃Si, Co₂Si , CoSi, CoSi₂ trực tiếp từ các nguyên tố, nóng chảy ở nhiệt độ trong khoảng từ 1200 - 1400⁰C ; ví dụ :



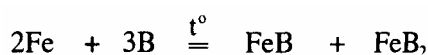
• Niken cũng phản ứng trực tiếp với silic tạo ra các silixua Ni₃Si, Ni₂Si, NiSi , NiSi₂; chẳng hạn:



Nóng chảy trong khoảng từ 1000 - 1200⁰C

(9)• Fe, Co, Ni đều phản ứng trực tiếp với B :

Nung nóng bột Fe với B ở 1300 - 1400⁰C trong bầu khí trơ tạo ra FeB và FeB₂ :

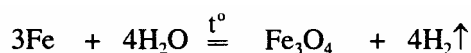


Khi nung Co với bột B vô định hình trong ống thạch anh hàn kín tạo ra các

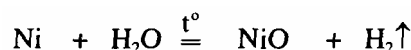
hợp chất Co_3B , Co_2B , CoB , CoB_2 .

Cũng tương tự cách điều chế như trên, niken tạo ra các hợp chất Ni_3B , Ni_2B , NiB , Ni_3B_2 , Ni_4B_3 .

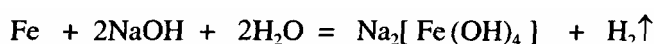
(10) • Nước không chứa không khí hòa tan hầu như không ăn mòn sắt ở nhiệt độ thường, vì trên bề mặt dễ tạo ra lớp mỏng $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bảo vệ cho kim loại. Nhưng khi cho hơi nước qua Fe nung đỏ tạo ra Fe_3O_4 :



• Co và Ni không bị H_2O ăn mòn ở nhiệt độ thường, nhưng khi cho H_2O qua Ni nung đỏ tạo ra NiO:

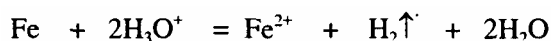


(11)• Với dung dịch kiềm, ở điều kiện thường thực tế không tác dụng với cả ba kim loại. Tuy nhiên, khi đun sôi bột sắt khử với dung dịch NaOH 50% , trong điều kiện không có không khí, thu được dung dịch natri hipoferit:

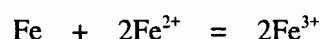
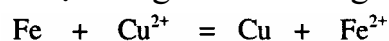


(12) • Trong dãy thế điện cực, Co và Ni đứng giữa Fe và Sn nhưng gần Sn hơn nên cả hai kim loại tan trong axit loãng chậm hơn Fe.

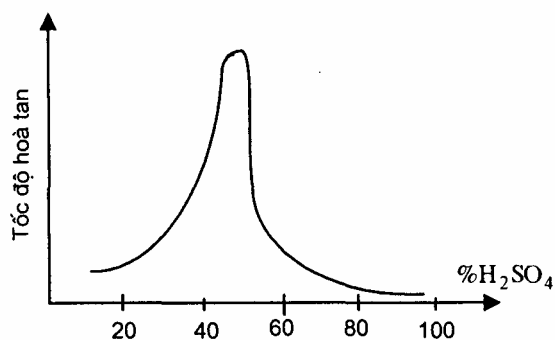
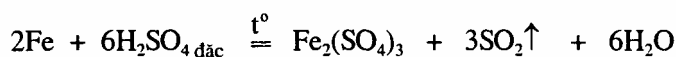
Sắt tác dụng với axit không có tính oxi hóa tạo ra muối Fe(II) và H_2 :



sắt khử được các ion kim loại đứng sau sắt trong dãy thế điện cực :



H_2SO_4 đặc nguội gây ra tính thụ động cho sắt , nhưng với H_2SO_4 đặc nóng sẽ oxi hóa sắt tạo ra muối Fe(III) và đồng thời bị khử đến SO):



Hình 67. Tốc độ hòa tan của Fe trong H_2SO_4

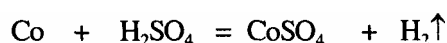
Hình 67 cho thấy sắt hòa tan mạnh nhất trong dung dịch H_2SO_4 khoảng

50%.

• Khi nhúng thanh sắt vào HNO₃ bốc khói một thời gian, sau đó nhúng vào dung dịch chứa ion Cu²⁺ hoặc dung dịch axit loãng như HCl, H₂SO₄ sắt sẽ mất khả năng phản ứng, nghĩa là sắt đã bị *thụ động hóa* bởi HNO₃ bốc khói, HNO₃ loãng, lạnh hoà tan sắt tạo ra sắt(II)nitrat :



(13) • Trong dung dịch axit loãng như HCl, H₂SO₄, coban khó tan hơn so với sắt, tạo ra H₂ :

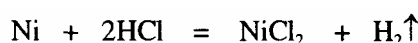


• Coban phản ứng với H₂SO₄ đặc nóng tạo ra SO₂ :

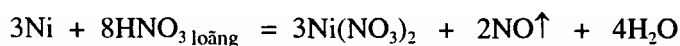


• Coban tan trong HNO₃ loãng, và cũng tương tự như sắt, coban cũng bị thụ động hóa bởi HNO₃ đặc.

(14) • Các axit vô cơ loãng tác dụng với niken chậm hơn sắt tạo ra H₂:



nhưng dễ tan trong HNO₃ loãng :

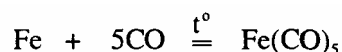


• Tương tự Fe và Co, Ni cũng bị thụ động hóa bởi HNO₃ bốc khói.

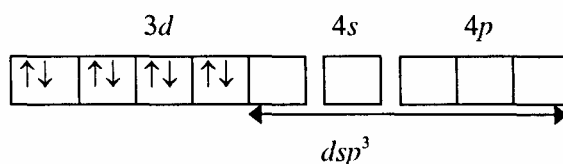
11.7. Hợp chất cacbonyl của Fe, Co, Ni

Cũng tương tự như các nguyên tố Mn, Cr, V, Ti, các nguyên tố Fe, Co, Ni cũng có khả năng phản ứng với cacbon oxit tạo ra các hợp chất cacbonyl mà trong đó các nguyên tố trung tâm này mang số oxi hóa " 0 ".

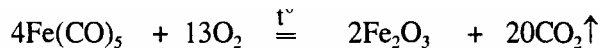
(1)• Khi đun nóng bột sắt trong ống chứa CO ở 150 - 200⁰C ở áp suất khoảng 100atm tạo ra *sắtpentacbonyl*:



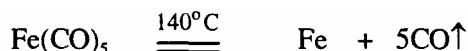
• Fe(CO)₅ là chất lỏng màu vàng nhạt (T_{nc} = - 20⁰C ; T_s = 103⁰C) có cấu tạo hình chóp kép với nguyên tử Fe ở trung tâm [d(Fe - C) = 1,84 Å ; d(C - O) = 1,15 Å] , ứng với obitan lai hóa dsp³ của nguyên tử sắt (hình 68).



- Khi đốt cháy hơi $\text{Fe}(\text{CO})_5$ trong không khí tạo nên Fe_2O_3 :



- Bị nhiệt phân hủy ở 140°C tạo thành sắt kim loại:



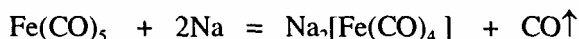
Người ta dùng phản ứng này để điều chế sắt tinh khiết hóa học.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ không tan trong nước, tan trong ete và benzen, trong dung dịch ete $\text{Fe}(\text{CO})_5$ phản ứng với H_2SO_4 theo phương trình :



điều đó chứng tỏ sắt ở trong hợp chất đó có tác dụng như là sắt kim loại.

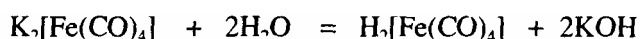
- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ có tính chất oxi hóa và khử. Chẳng hạn trong amoniac lỏng, tác dụng với natri kim loại thể hiện tính oxi hóa:



và tác dụng với dung dịch kiềm trong rượu thể hiện tính khử:

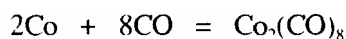


- Các hợp chất $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ dễ dàng bị thủy phân tạo ra hidrocacbonyl $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ có tính axit:

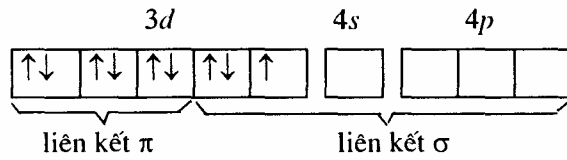
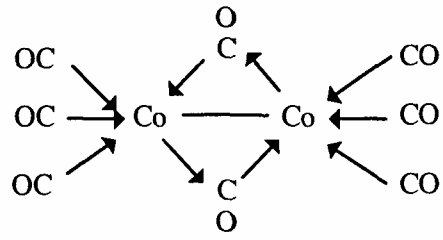


- Góc $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$ có thể xem là dẫn xuất của sắt (-2) .

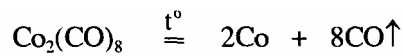
- (2) • Khi đun nóng bột coban trong khí quyển cacbon oxit ở $150 - 200^\circ\text{C}$ và 250atm tạo ra coban octa cacbonyl:



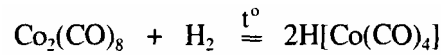
• $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ là hợp Chất hai nhân, trong đó nguyên tử coban tạo ra sáu liên kết - δ . Bốn liên kết δ tạo ra bởi bốn cặp electron của bốn phân tử CO đặt vào bốn obitan tự do của coban; liên kết δ thứ năm tạo ra từ một cặp electron d đặt vào obitan π của phân tử CO. Liên kết giữa Co - Co tạo ra do sự ghép đôi bởi hai electron độc thân của hai nguyên tử coban:



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ là tinh thể có màu da cam, bắt đầu bị phân hủy ở 60°C :

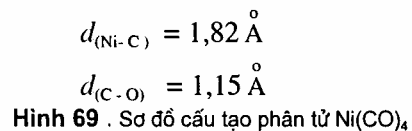
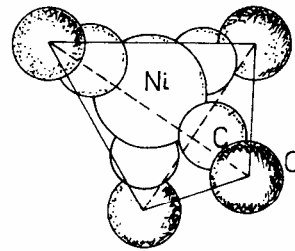
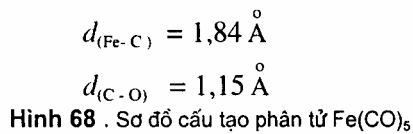
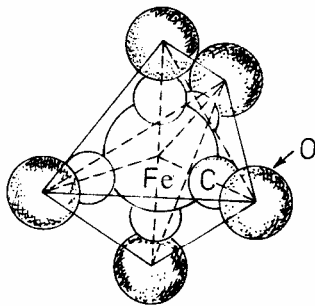
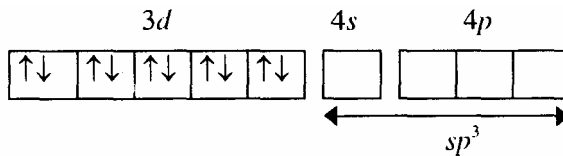


Khi đun nóng dưới áp suất của khí hidro tạo ra hợp chất hidrua cacbonyl:

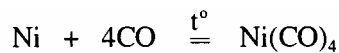


Chất này có màu vàng, $T_{nc} = -33^\circ\text{C}$, tan trong dung dịch kiềm tạo thành muối như $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

(3) • Đã biết được *nikell tetracabonyl* $\text{Ni}(\text{CO})_4$ là hợp chất của $\text{Ni}(0)$ có cấu hình bốn mặt ứng với dạng lai hóa sp^3 (hình 69).

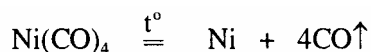


• $\text{Ni}(\text{CO})_4$ là chất lỏng không màu ($T_{nc} = 19,3^\circ\text{C}$; $T_s = 43^\circ\text{C}$) dễ dàng điều chế bằng cách cho CO tác dụng với bột niken ở $60 - 80^\circ\text{C}$:



$\text{Ni}(\text{CO})_4$ không tan trong nước, không phản ứng với axit loãng, kiềm loãng, dễ tan trong các dung môi hữu cơ.

Khi đun nóng khoảng 180 - 200⁰C, Ni(CO)₄ bị phân hủy tạo ra Ni nguyên chất:

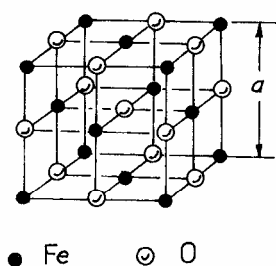


Phản ứng trên dùng để điều chế ni ken tinh khiết.

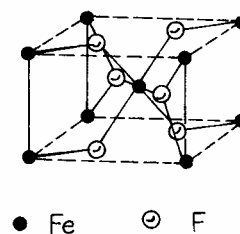
CÁC HỢP CHẤT VỚI SỐ OXI HÓA +2

Số phối trí của Fe(II), Co(II) và Ni(II) là bằng 6 và 4 ứng với cấu hình tám mặt và bốn mặt hoặc mặt phẳng vuông.

(1) Số phối trí 6 của Fe(II) trong các hợp chất như FeO (hình 70); FeF₂ (hình 71); FeCl₂ và đa số các ion phức như [Fe(OH)₂]₆²⁺; [Fe(OH)₆]⁴⁻; [Fe(CN)₆]⁴⁻ Một số phức bốn mặt ứng với số phối trí 4 của Fe(II) như [FeCl₄]²⁻, [Fe(NCS)₄]²⁻..



Hình 70. Cấu trúc tinh thể (dạng NaCl) của FeO.



Hình 71. Cấu trúc tinh thể (dạng rutin) của FeF₂.

(2) Số phối trí 6 của coban trong các phức sớm cao như [Co(OH)₂]₆²⁺; [Co(OH₂)₆]²⁺; [CoF₆]⁴⁻ hoặc trong các phức spin thấp [Co(CN)₆]⁴⁻, [Co(NO₂)₆]⁴⁻ CoO đều có cấu trúc dạng NaCl. Một số phức bốn mặt ứng với số phối trí 4 như [CoCl₄]²⁻, [CoBr₄]²⁻, [Co(NCS)₄]²⁻

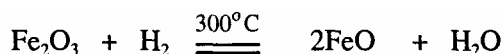
Đa số các hợp chất của Co(II) đều có tính thuận từ.

(3) Các hợp chất lưỡng tố ứng với số phối trí 6 của Ni chẳng hạn như NiO có cấu trúc tinh thể dạng NaCl (hình 70); NiF₂ - có cấu trúc dạng rutin (hình 71) NiCl₂, NiBr₂, NiI₂ có cấu trúc lớp.

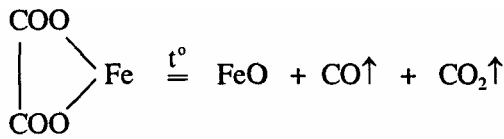
11.8. Các oxit FeO, CoO, NiO

Như trên đã nêu, các oxit trên đều kết tinh theo mạng tinh thể như NaCl với $a(\text{FeO}) = 4,29 \text{ \AA}$; $a(\text{CoO}) = 4,24 \text{ \AA}$; $a(\text{NiO}) = 4,17 \text{ \AA}$ (hình 70)

(1) **Sắt (II) oxit** là chất bột màu đen, được điều chế bằng cách dùng H₂ để khử Fe₂O₃ ở 300⁰C



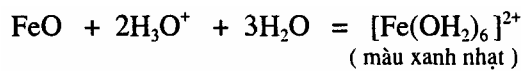
Hoặc bằng cách nhiệt phân Fe(II) oxalat (chất rắn màu vàng) trong điều kiện không có không khí:



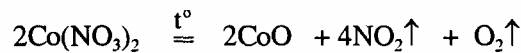
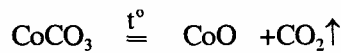
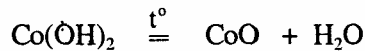
- Hàm lượng của sắt trong FeO thường bé hơn so với hàm lượng của nguyên tố đó ứng với công thức phân tử, vì các nguyên tử Fe chiếm không hoàn toàn các mắt của mạng lưới tinh thể, ứng với công thức $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

- FeO không tan trong nước, nhưng có phản ứng với H_2O đặc biệt khi đun nóng. Sau khi nung nóng mạnh, FeO trở nên trơ, nghĩa là mất hoạt tính hóa học cao.

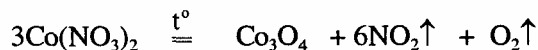
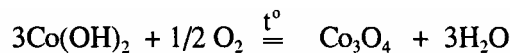
- FeO dễ tan trong axit, không tan trong dung dịch kiềm, là oxit bazơ. Khi tan trong axit loãng tạo ra ion $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$:



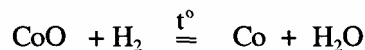
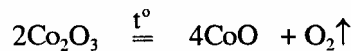
(2)• Coban(II) oxit là oxit bazơ. CoO là chất rắn màu xanh, tạo ra khi nung $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoCO_3 hay $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ trong bầu khí trơ hay trong chân không:



nếu nung trong không khí sẽ chuyển thành Co_3O_4 :



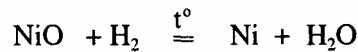
- Khi nung rất mạnh, tất cả các oxit của coban đều chuyển thành CoO , và khi nung trong luồng khí H_2 tất cả các oxit đó đều bị khử thành kim loại:



- Màu sắc của CoO khan cũng khác nhau, phụ thuộc vào cách sắp xếp nguyên tử trong tinh thể, ngoài màu xanh còn có các màu vàng, xám, hung, đỏ hoặc đen, tuy nhiên cho đến nay chỉ mới biết được dạng lập phương, chưa biết được dạng thù hình khác.

(3)• Niken(II) oxit là chất rắn màu xanh, được tạo ra khi nhiệt phân $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

- Thực tế không tan trong nước, nhưng dễ tan trong axit.
- Hidro dễ dàng khử NiO thành kim loại:



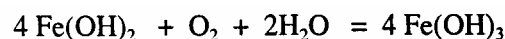
- Khi nung mạnh, NiO chuyển thành dạng hình tám mặt đúng, màu đen xám, có vẻ sáng kim loại, lúc đó NiO mất khả năng hoà tan trong axit.
- NiO được dùng làm chất tạo màu xám cho thủy tinh, làm chất xúc tác cho các phản ứng hữu cơ.

11.9. Các hidroxit $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$

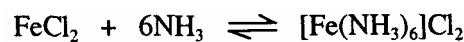
Phương pháp chung để điều chế các hidroxit trên là cho muối tác dụng với dung dịch kiềm mạnh :



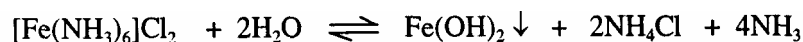
(1) • $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kết tủa màu trắng, hấp thụ mạnh O_2 , màu sắc xanh thẫm dần và cuối cùng thành màu nâu của $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Cần chú ý rằng amoniac không thể kết tủa hoàn toàn $\text{Fe}(\text{OH})_2$, vì khi có mặt lượng lớn muối amoni, kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hầu như không xảy ra do sự tạo thành phức chất amoniacat của $\text{Fe}(\text{II})$:



nồng độ ion OH^- không thể tăng rất lớn vượt quá giới hạn, vì khi tăng nồng độ OH^- đồng thời lại giảm nồng độ Fe^{2+} nên nồng độ các ion không đủ để đạt đến tích số tan $T_t = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]_2$. Phức chất amoniacat Fe^{2+} chỉ bền ở trạng thái rắn, trong dung dịch nước dễ dàng bị thủy phân:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ tan trong dung dịch axit loãng không có không khí; tan trong dung dịch kiềm đặc tạo ra hipoferit :

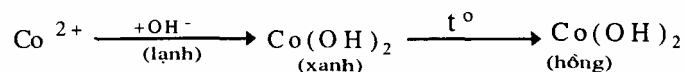


khi làm lạnh dung dịch, tinh thể hipoferit tách ra ở dạng màu xanh - nâu. Khi tan trong nước bị phân hủy.

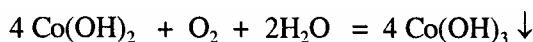
Khi cho $\text{Sr}(\text{OH})_2$ hay $\text{Ba}(\text{OH})_2$ tác dụng lên $\text{Fe}(\text{OH})_2$ cũng tạo ra các hipoferit tương tự $\text{Sr}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ và $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]$

(2) • $\text{Co}(\text{OH})_2$ tồn tại ở hai dạng thù hình : xanh và hồng. Khi tác dụng

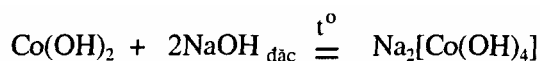
dung dịch kiềm với muối Co(II), lạnh, tạo ra dạng thù hình màu xanh; khi đun nóng, kết tủa Co(OH)₂ chuyển thành dạng màu hồng:



• Trong không khí, Co(OH)₂ bị oxi hóa chậm chuyển thành Co(III) hiđroxit màu hung.



• Co(OH)₂ có tính lưỡng tính, nhưng nặng về tính bazơ. Dễ tan trong axit, tan trong dung dịch kiềm đặc nóng tạo thành cobanhit màu tím - xanh

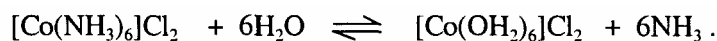


Cũng tương tự, các hợp chất Sr₂[Co(OH)₆] và Ba₂[Co(OH)₆] cũng được hình thành ở dạng tinh thể màu tím - đỏ.

• Khi cho dung dịch amoniac dư tác dụng với muối Co(II) tạo ra phức chất amoniacat:



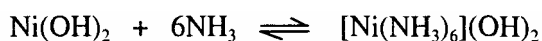
Phức chất này bền hơn amoniacat Fe(II), nhưng cũng bị H₂O phân hủy:



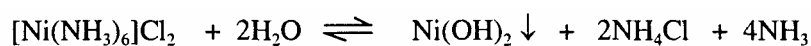
• **Ni(OH)₂** kết tủa màu xanh quả táo, không bị oxi hóa trong không khí.

Có tính bazơ, tan trong axit tạo thành muối tương ứng.

• Tan trong dung dịch amoniac dư và trong dung dịch muối amoni do tạo ra phức chất amoniacat:



• Cũng tương tự như các amoniacat của Fe₂₊ và Co₂₊, amoniacat của Ni(II) cũng bị nước phân hủy một phần:



Khi dư amoniac và muối amoni, cân bằng trên chuyển sang trái dễ hơn trường hợp của Fe₂₊ và Co₂₊.

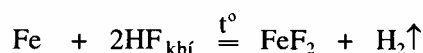
Như vậy, dung dịch amoniac kết tủa không hoàn toàn các hiđroxit trên.

11.10 Các halogenua của Fe(II), Co(II), Ni(II)

(1) • **Sắt(II) ngĩa và clorua** không thể điều chế trực tiếp từ các đơn chất.

Cả hai muối trên ở dạng khan được điều chế bằng cách cho hiđro halogenua tác

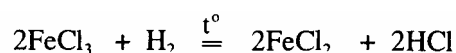
dụng với sắt nung nóng:



FeCl_2 cũng có thể điều chế bằng cách nung muối kép $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ hay $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$ trong điều kiện không có không khí:



Cũng có thể điều chế bằng cách dùng H_2 để khử FeCl_3 nung nóng:

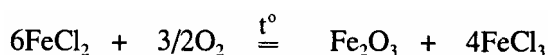


- FeCl_2 là chất kết tinh màu trắng. Ở 1500°C ứng với công thức FeCl_2 , nhiệt độ thấp hơn ứng với công thức Fe_2Cl_4 .

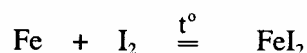
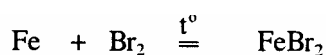
- Tinh thể hydrat hóa $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tạo ra khi làm bay hơi dung dịch sau khi cho sắt tác dụng với axit HCl . Tinh thể màu lam. Để ngoài không khí có màu lục vì bị oxi hóa một phần.

Khi đun nóng nhẹ hoặc để trên H_2SO_4 đặc chuyển thành $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

FeCl_2 bị oxi hóa thành Fe_2O_3 và FeCl_3 khi đun nóng trong không khí:



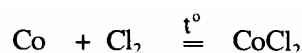
(2) • **Sắt(II) bromua và iotua** được điều chế trực tiếp từ sắt và các halngen.



nếu dư iotua tạo ra Fe_3I_8 (hay $\text{FeI}_2 \cdot 2\text{FeI}_3$)

FeBr_2 là những vảy có màu vàng lục, hút ẩm. Khi đun nóng đến 300°C chuyển thành Fe_2O_3

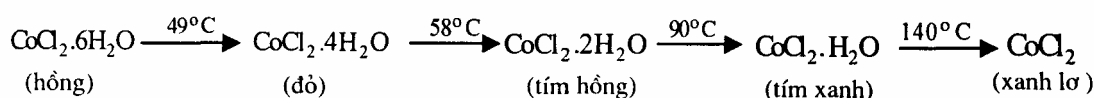
(3) • **Coban (II) clorua khan** được điều chế bằng cách nung coban trong luồng khí clo:



- Dạng khan là chất bột màu xanh lơ, hấp thụ mạnh hơi H_2O tạo ra $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

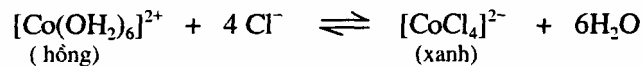
$T_{\text{nc}} = 722^{\circ}\text{C}$, dễ tan trong nước.

- Muối $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bị mất một phần nước kết tinh kèm theo sự thay đổi màu sắc khá rõ rệt :

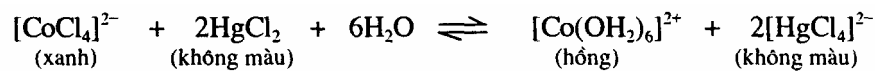


- Khi cho H₂O tác dụng lên CoCl₂ khan quá trình lại xảy ra ngược lại. Sự thay đổi màu sắc đó được dùng trong các ẩm kế để xác định độ ẩm của không khí.

- Khi đun nóng dung dịch CoCl₂ hay muối coban khác cũng có sự thay đổi màu sắc. Màu hồng của dung dịch CoCl₂ loãng sẽ chuyển thành màu xanh khi đun nóng hoặc khi tăng nồng độ, hoặc khi cho thêm các chất như HCl đặc, CaCl₂, làm phá vỡ sự hydrat hóa của Co²⁺, thay thế các phân tử H₂O trong cầu nối bằng ion Cr⁻:



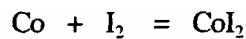
- Ngược lại, một dung dịch CoCl₂ trong rượu có màu xanh khi cho thêm Zncl₂ hay HgCl₂, lại chuyển thành màu hồng do phản ứng:



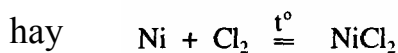
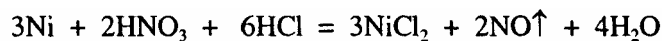
(4)• **Coban(II)** nghĩa và bromua được điều chế bằng cách cho coban(II) cacbonat tác dụng với axit tương ứng :



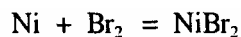
còn **coban(II) iotua** lại có thể điều chế trực tiếp từ các đơn chất :



(5) **Niken(II) clorua** có thể điều chế bằng cách cho niken tác dụng với nước cường thủy hoặc cho tác dụng với niken nung nóng:



(6) **Niken(II) bromua và iotua** được điều chế bằng phản ứng trực tiếp từ các đơn chất :



còn niken florua được điều chế bằng cách nhiệt phân florua kép niken và amoni.

(7) Nói chung các muối halogenua của Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, ở điều kiện thường phần lớn đều kết tinh với sáu phân tử H₂O (trừ florua), đều dễ tan trong nước và trong rượu.

Ở trạng thái khan, đều có màu khác nhau do chịu ảnh hưởng của anion:

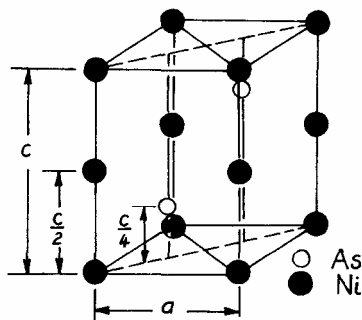
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Fe ²⁺	không màu	không màu	vàng lục	hung đỏ
Co ²⁺	đỏ nhạt	xanh nhạt	nhạt lục	đen
Ni ²⁺	vàng nhạt	hung vàng	hung sẫm	đen

11.11 Các sunfua của Fe(II), Co(II), Ni(II)

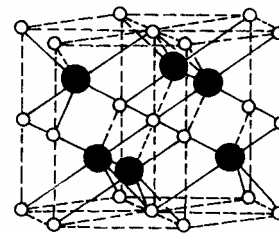
(1) • Các sunfua FeS, CoS, NiS được điều chế bằng cách nung các kim loại tương ứng với lưu huỳnh, hoặc bằng cách cho $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tác dụng với dung dịch muối của các kim loại đó, tạo ra kết tủa màu đen, thực tế không tan trong nước. ($T_{\text{t(FeS)}} = 5 \cdot 10^{-18}$; $T_{\text{t(\beta-CoS)}} = 2,0 \cdot 10^{-25}$; $T_{\text{t(\beta-NiS)}} = 1 \cdot 10^{-24}$). Ngay sau khi kết tủa, cả ba sunfua đó đều dễ tan trong axit loãng kể cả axit yếu như axit axetic. Để lâu trong dung dịch, CoS và NiS chuyển sang dạng khó tan trong axit. Về cấu trúc tinh thể, cả ba sunfua đều kết tinh theo kiểu NiAs (hình 72 ; 73).

Với FeS thì $a = 3,43 \text{ \AA}$; $c = 5,86 \text{ \AA}$; $d_{\text{Fe-S}} = 2,45 \text{ \AA}$.

Kiểu kiến trúc đó giống như kiểu NaCl, đều có số phối trí 6, nhưng khoảng cách từ một tiểu phân đến các tiểu phân khác bao quanh nó là hoàn toàn khác nhau (bốn tiểu phân sắp xếp gần hơn hai tiểu phân kia).



Hình 72. Tế bào tinh thể của NiAs.



Hình 73. Mạng tinh thể của NiAs:

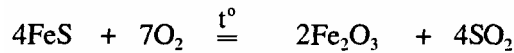
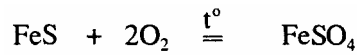
O (Ni); ● (As).

Do kiến trúc theo kiểu NiAs nên có sự giảm khoảng cách trong mạng lưới so với tổng bán kính hiệu dụng của các ion, ví dụ với FeS có $d = 2,45 \text{ \AA}$ trong khi đó bán kính hiệu dụng của ion $\text{Fe}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ và của $\text{S}^{2-} = 1,74 \text{ \AA}$, điều đó đã được giải thích bằng sự biến dạng tương hỗ của hai ion.

Một điều cần chú ý là trong tinh thể, ví dụ FeS, một phần nguyên tử sắt có thể thay thế bởi cùng một số nguyên tử lưu huỳnh mà cấu trúc và độ bền của tinh thể không thay đổi. Trong ba sunfua trên thì FeS có nhiều ứng dụng thực tế, được dùng làm nguyên liệu để điều chế H_2S .

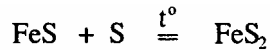
FeS thực tế không tan trong nước, nhưng tan được trong axit loãng tạo ra H_2S .

Trong không khí ẩm, kết tủa FeS dần dần bị oxi hóa thành sunfat và cuối cùng tạo thành Fe_2O_3 :

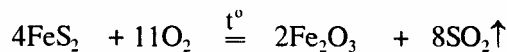
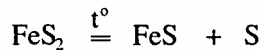
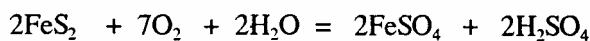


(2)• Sắt(II) disulfua FeS_2 thường gặp trong thiên nhiên ở dạng quặng giứt sắt và quặng maccasit.

- FeS_2 có thể được điều chế bằng cách nung nóng FeS với S:



Trong không khí ẩm, FeS_2 bị oxi hóa chậm tạo ra FeSO_4 ; ở nhiệt độ cao tách ra lưu huỳnh và thuận nghịch rõ rệt ở khoảng $550 - 700^\circ\text{C}$; khi nung trong không khí tạo ra Fe_2O_3 và SO_2 :

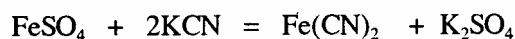


Cả hai dạng pirit và maccasit đều có màu vàng đồng thau, đều có vẻ sáng kim loại, và có cấu tạo mạng tinh thể khác nhau.

11.12. Các xianua của Fe(II), CO(II), NI(II)

(1)• Các hợp chất xianua trên đều tạo ra ở dạng kết tủa vô định hình màu vàng (Fe), màu đỏ(Co) và màu xanh (Ni) khi cho KCN tác dụng với các muối.

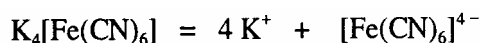
- Xianua của sắt (II) ở dạng tinh khiết chưa được biết. Khi cho ion Fe^{2+} tác dụng với ion CN^- , kết tủa lắng xuống ban đầu sẽ nhanh chóng tạo thành anion phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:



- Đã biết được nhiều muối dạng $\text{M}_4^1[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và thường kết tinh ở dạng hidrat hóa, trong đó quan trọng nhất là kali feroxianua $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tách ra từ dung dịch ở dạng hidrat tinh thể $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ Có màu vàng, mất nước kết tinh ở 87°C , thường được gọi là muối vàng - máu (vì trước kia người ta điều chế chất này từ máu bò).

- Các feroxianua của kim loại kiềm và kiềm thổ đều dễ tan trong nước, trừ bari feroxianua $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là khó tan.

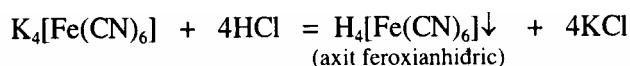
Trong dung dịch nước, không có phản ứng của con Fe^{2+} và CN^- ban đầu vì con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ rất bền ($K_{\text{kb}} \approx 10^{-37}$):



• Nói chung, các hợp chất đó đều bền với không khí, với axit, với kiềm, tuy nhiên khi nung nóng bị phân hủy và khi tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng tạo ra CO:

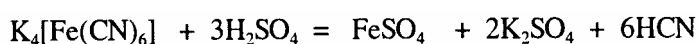


(2) • Khi cho HCl đặc tác dụng với dung dịch đậm $K_4[Fe(CN)_6]$ tạo ra kết tủa trắng $H_4[Fe(CN)_6]$:

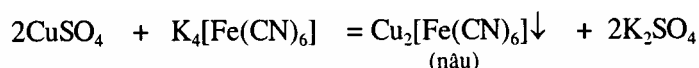


• Là axit mạnh ở hai chức đầu, còn sự phân ly tiếp theo thì yếu hơn ($K_3 = 1 \cdot 10^{-3}$; $K_4 = 5 \cdot 10^{-5}$). Dễ tan trong nước và trong rượu.

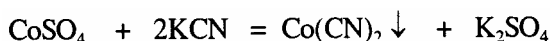
Khi đun nóng với axit loãng tạo ra HCN ($T_s = 26^0C$) tự do:



còn khi tác dụng với $CuSO_4$ tạo ra kết tủa màu nâu socola $Cu_2[Fe(CN)_6]$:



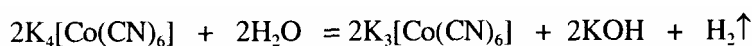
(2)• Khi cho KCN tác dụng với dung dịch muối coban (II) hình thành kết tủa màu đỏ nâu coban(II) xianua $Co(CN)_2$:



• $Co(CN)_2$ tan trong KCN dư tạo ra dung dịch màu vàng, sau đó đỏ dần và cuối cùng tạo ra tinh thể màu tím có thành phần $K_4[Co(CN)_6]$ (kim cobantoxianua):

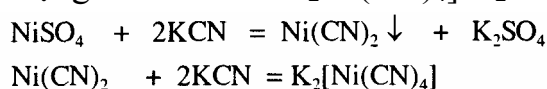


• Hợp chất này bền trong điều kiện không có không khí, dễ tan trong nước cho dung dịch màu đỏ, nhưng khi đun nóng dung dịch sẽ bị H_2O oxi hóa (không có không khí):



(3)• Khi cho KCN tác dụng với muối niken(II) tạo ra $Ni(CN)_2$ kết tủa màu xanh sáng.

• Khi cho dư KCN, kết tủa ban đầu sẽ tan tạo thành phức chất màu vàng $K_2Ni(CN)_4$, kết tinh dạng monohidrat $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ màu da cam.



• Hợp chất này dễ mất nước và tan nhiều trong nước, bị axit mạnh phân hủy giải phóng $Ni(CN)_2$

• Khi thêm nhiều KCN vào dung dịch chứa ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$ màu của dung

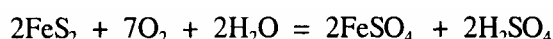
dịch từ vàng chuyển thành màu đỏ, do sự tạo thành con $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$:



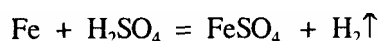
11.13. Các sunfat của Fe(II), Co(II), Ni(II)

(1) • **Sắt(II) sunfat** là muối quan trọng nhất trong thực tế, ở dạng lỏng tinh thể có thành phần $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Trong công nghiệp được điều chế bằng cách dùng O_2 của không khí và H_2O oxi; hóa pirit Fe(II) ở nhiệt độ thường:

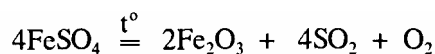


Trong phòng thí nghiệm điều chế bằng cách hòa tan sắt tinh khiết trong H_2SO_4 loãng:



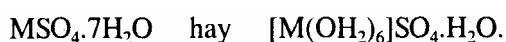
• Kết tinh từ dung dịch nước tạo ra tinh thể màu xanh lam $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

• Khi nung nóng tạo ra muối khan màu trắng và khi nung nóng mạnh tạo ra Fe_2O_3 :



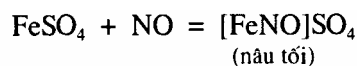
Phản ứng trên được dùng để điều chế Fe_2O_3 .

• Nhiều kim loại khác cũng kết tinh đồng hình với FeSO_4 với công thức tổng quát:

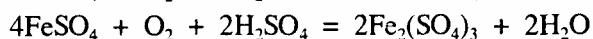
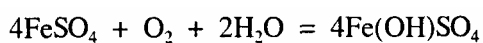


Trong đó: M là Fe, Zn, Cd, Mn, Cr, Co, Ni

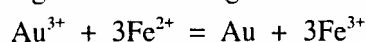
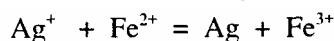
• FeSO_4 tạo ra dung dịch màu nâu tối khi tác dụng với khí NO do tạo ra phức chất nitroso Fe(II) sunfat:



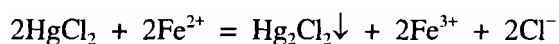
• Cũng như các muối Fe(II) khác, FeSO_4 bị oxi hóa chậm khi để trong không khí. Trong môi trường axit tạo ra muối Fe(II); còn khi không có mặt axit tạo ra muối bazơ:



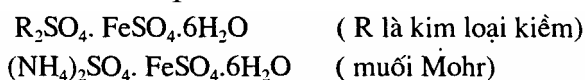
FeSO_4 là chất khử tốt, khử được muối Ag^+ và muối Au^{3+} thành kim loại:



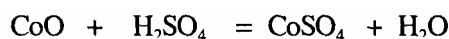
Khử được HgCl_2 (hợp chất cộng hóa trị) thành Hg_2Cl_2 :



- FeSO_4 hình thành muối kép với kim loại kiềm hoặc amoni:

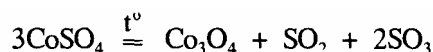


(2) • **Coban(II) sunfat** được điều chế bằng cách cho kim loại , oxit, hiđroxit tan trong H_2SO_4 .ví dụ:



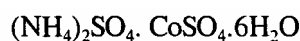
CoSO_4 kết tinh từ dung dịch ở dạng $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hay $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ màu đỏ son.

- Để trong không khí không hề bị biến đổi, nhưng khi nung mạnh thì ban đầu mất nước kết tinh trở thành dạng khan CoSO_4 màu đỏ và sau đó bị phân hủy thành Co_3O_4 :



- CoSO_4 dễ tan trong nước nhưng không tan trong rượu. Trong dung dịch nước ở 40 - 50⁰C kết tinh ở dạng $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

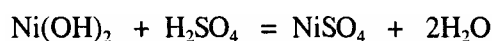
CoSO_4 cũng tạo thành muối kép với kim loại kiềm và amoni, ví dụ amoni coban(II) sunfat màu đỏ:



đồng hình với muối amoni magie sunfat.

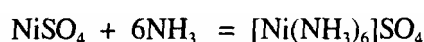
- **Coban(II) sunfat** tạo ra dạng muối bazơ : dạng màu xanh có thành phần $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ và dạng màu tím có thành phần $2\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(3)• **Ni ken (II) sunfat** được điều chế bằng cách hòa tan niken, oxit hoặc hiđroxit trong

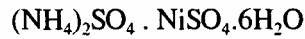


Kết tinh từ dung dịch nước ở nhiệt độ thấp hơn 32⁰C tạo ra tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hay $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ màu xanh. Trên 32⁰C khoảng 31,5 - 53,3⁰C kết tinh dạng $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ màu xanh, còn khi kết tinh ở trên 53,3⁰C tạo ra dạng $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ màu lục.

- Tác dụng với khí NH_3 tạo thành amoniacat :



nhưng với $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ thì tạo muối kép màu lục xanh:



được dùng làm chất mạ niken.

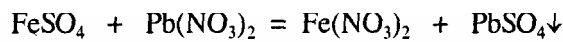
NiSO_4 cũng tạo ra muối kép với các kim loại kiềm, ví dụ như $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

11.14. Các nitrat của Fe(II), Co(III), Ni(II)

(1) • **Sắt(II) nitrat** tạo ra khi hòa tan sắt trong HNO_3 loãng, lạnh:



Tốt nhất là bằng phản ứng trao đổi giữa FeSO_4 và $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

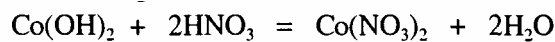


• Kết tinh ở dạng hexahidrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ màu xanh sáng ở nhiệt độ thường, còn ở -10°C kết tinh ở dạng nonahidrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

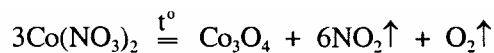
Khi đun nóng dung dịch sắt(II) nitrat bị phân hủy tạo thành muối bazơ sắt(III).

(2) • **Coban(II) nitrat** được điều chế bằng cách hòa tan coban, oxit Co(II), $\text{Co}(\text{OH})_2$.

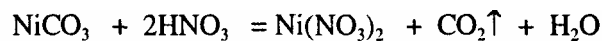
$\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong axit HNO_3 loãng :



• Kết tinh ở trạng tinh thể hexahidrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ màu đỏ thẫm. Chảy rữa ngoài không khí ẩm, khi giữ nâu trên H_2SO_4 sẽ mất một phân tử H_2O . Khi đun nóng sẽ nóng chảy ở gần 55°C rồi mất nước kết tinh, sau đó bị phân hủy.



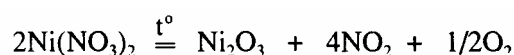
(3) • **Niken(II) nitrat** được điều chế bằng cách hòa tan niken kim loại , NiCO_3 trong HNO_3 :



Kết tinh ở dạng hexahidrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ màu lam ngọc bích, đồng hình với muối coban tương ứng.

Niken(II) nitrat dễ lên hoa trong không khí khô, và chảy rữa nhanh trong không khí ẩm.

Nóng chảy trong nước kết tinh ở 57°C , tiếp tục đun nóng cao hơn $85,4^\circ\text{C}$ mất dần nước kết tinh, và đến 300°C phân hủy còn lại Ni_2O_3 và NiO :

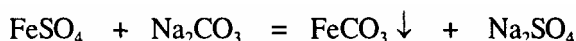


Ni₂O₃ là Chất bột màu xám hoặc đen, do đó người ta dùng Ni(NO₃)₂ để tạo màu xám trong công nghiệp đồ gốm.

11. 15. Muối cacbonat của Fe(II), CO(II), Ni(II)

(1) • **Sắt(II) cacbonat** gặp trong thiên nhiên thành những mỏ lớn ở dạng khoáng chất xiderit.

Được điều chế bằng cách cho dung dịch muối Fe²⁺ tác dụng với dung dịch muối cacbonat trung tính chẳng hạn Na₂CO₃

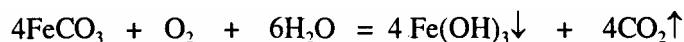


• FeCO₃ là chất rắn màu trắng không tan trong nước, nhưng tương tự như CaCO₃ tan rõ rệt trong nước có chứa CO₂ vì tạo nên muối hiđro cacbonat :



• Fe(HCO₃)₂ cũng dễ bị phân hủy khi đun nóng. Trong nước thiên nhiên thường có sắt ở dạng sắt(II) hiđrocacbonat cùng với Ca(HCO₃)₂ và Mg(HCO₃)₂

• Ở trạng thái ẩm, nhanh chóng trở thành màu lục và sau đó chuyển thành nâu khi để trong không khí, do quá trình thủy phân dần dần và quá trình oxi hóa tạo thành Fe(OH)₃:

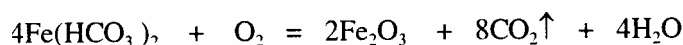


Khi đun nóng , FeCO₃ bị phân hủy:

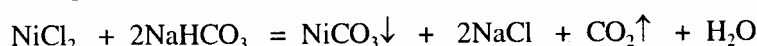
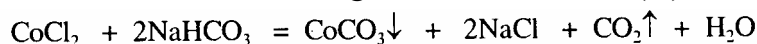


áp suất hơi khi phân hủy là 1atm ở 282⁰C.

Fe(HCO₃)₂ cũng bị oxi hóa thành Fe₂O₃ :



(2)• **Coban(II) cacbonat; niken(II) cacbonat** kết tủa ở dạng hiđrat tinh thể CoCO₃. 6H₂O (màu đỏ) là NiCH₂. (màu hồng nhạt) khi cho các hiđrocacbonat của kim loại kiềm tác dụng với muối của CO(II) và NI(II):



Khác với cách điều chế FeCO₃ nếu cho các muối CO(II) , Ni(II) tác dụng với Na₂CO₃ thì sản phẩm thu được lại là muối cacbonat bazơ kết tủa COCO₃. nCo(OH)₂ (màu xanh); NiCO₃.mNi(OH)₂ màu lục sáng.

Muối khan CoCO₃ và NiCO₃ có thể điều chế bằng cách đun nóng dạng hiđrat tinh thể trong ống hàn kín ở 140⁰C.

CoCO₃ thực tế không tan trong nước ($T_t = 8.10^{-13}$ ở 25⁰C) , còn NiCO₃ có tích số tan $T_t = 6,6. 10^{-9}$ nhưng NiCO₃. mNi(OH)₂ lại có tích số tan $T_t = 1,7. 10^{-7}$

CÁC HỢP CHẤT VỚI OXI HÓA +3

Như đã nêu ở mục 11.2 hợp chất ứng với số oxi hóa +3 của niken là không đặc trưng, nên trong phần này chủ yếu trình bày các hợp chất của Fe(III) và Co(III).

Số phối trí của Fe(III) là bằng 6 và 4 ứng với sự phân bố tám mặt và bốn mặt. Chẳng hạn FeCl₃ ở trạng thái hơi ứng với công thức Fe₂Cl₆ (dạng Al₂Cl₆) còn khi hòa vào nước tạo ra phức chất tám mặt [Fe(OH₂)₆]³⁺ .

Số phối trí đặc trưng của Co(III) là bằng 6, chẳng hạn các ion Co(OH₂)₆]³⁺, [Co(NH₃)₆]³⁺.

Màu Sắc Của các hợp chất sắt (III) phụ thuộc vào bản chất của anion. Ví dụ FeCl₃ - màu nâu đen; Fe(CNS)₃ - màu đỏ máu; Fe₂S₃ - màu đen; Fe(NO₃)₃. 6H₂O - màu tím sáng.

Các hợp chất của Fe(III) đều có tính oxi hóa; trong dung dịch các muối Fe(III) bị khử đến muối Fe(II).

11.16. Các oxit Fe₂O₃, Co₂O₃, Fe₃O₄, Co₃O₄

(1) • **Sắt (III) oxit** tạo ra ba dạng thù hình là α - Fe₂O₃ dạng thuận từ , dạng γ - Fe₂O₃ là dạng sắt từ và dạng δ - Fe₂O₃ có cấu trúc kiểu corindon.

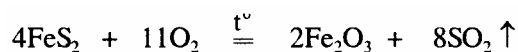
• Khi nung sắt (III) hidroxit, nói đúng hơn là oxit bị hidrat hóa Fe₂O₃. nH₂O , ở nhiệt độ thấp hơn 650⁰C tạo ra chất rắn ở dạng bột màu đỏ nâu, nhưng nếu nung ở nhiệt độ cao hơn tạo thành tinh thể màu xám đen không còn khả năng tan trong axit, tương tự như Cr₂O₃, Al₂O₃ dạng tinh thể :



• Fe₂O₃ Cũng có thể điều chế bằng cách nung FeSO₄.7H₂O ; FeO hoặc một muối sắt (II) của axit dễ bay hơi khác :

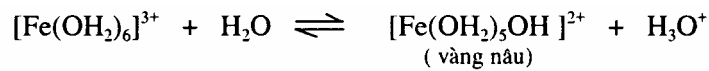


Ngoài ra trong công nghiệp được điều chế bằng cách nung quặng pirit mà thành phần chính là FeS₂

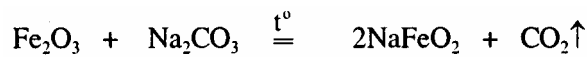


• Fe₂O₃ nóng chảy ở 1565⁰C và thăng hoa ở 2000⁰C.

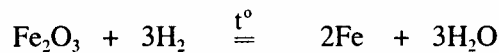
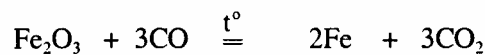
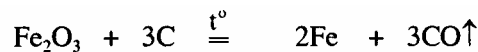
• Fe_2O_3 tan trong axit tạo thành ion phức $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ không màu ; màu nâu của dung dịch muối sắt (III) là do màu của sản phẩm phản ứng thủy phân, tức là màu của các con phức hidroxơ - aquo :



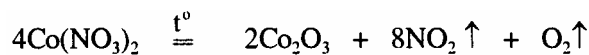
• Bên cạnh tính chất chủ yếu là tính bazơ, Fe_2O_3 còn có tính axit tạo thành muối ferit màu vàng hoặc đỏ, khi nung hỗn hợp $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$:



Khi nung với C, hoặc nung trong luồng khí CO, H_2 hoặc khí than đá, Fe_2O_3 sẽ bị khử thành Fe:



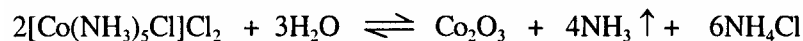
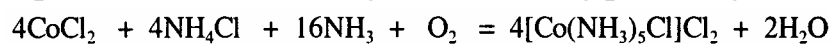
(2) • **Coban(III) oxit** được điều chế bằng cách nhiệt phân $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:



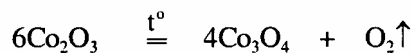
Cũng được điều chế dạng tinh khiết bằng cách nung $\text{Co}(\text{OH})_2$ trong lò điện ở $350 - 370^\circ\text{C}$ trong chén sứ:



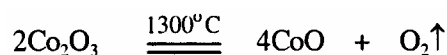
• Để có sản phẩm thật tinh khiết người ta đã dùng phản ứng sau:



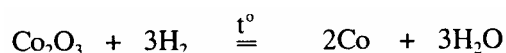
• Co_2O_3 là Chất bột màu nâu sẫm, nung đến gần 600°C tạo thành CoO_4 là chất bột màu



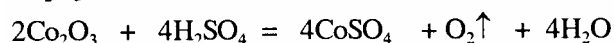
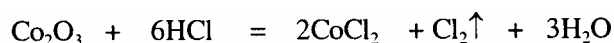
• Nung ở 1300°C phân hủy tiếp tạo ra 4CoO . Co_2O_3 và cuối cùng là CoO :



• Co_2O_3 cũng bị hidro khử đến kim loại :

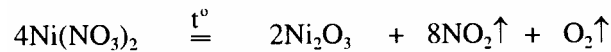
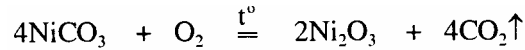


tan trong axit HCl tạo ra Cl_2 và với H_2SP_4 tạo ra O_2 :



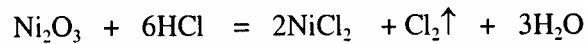
(3) • **Niken(III) oxit** tạo ra khi nung trong không khí muối cacbonat hoặc

nitrat niken(II) ở 300°C :

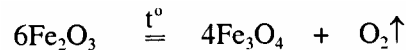


tuy nhiên thành phần của sản phẩm thu được từ các phản ứng đó có hàm lượng oxi thấp hơn so với công thức Ni_2O_3 .

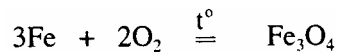
Là chất bột màu đen hoặc xám, cũng như Co_2O_3 , Ni_2O_3 là chất oxi hóa mạnh, chẳng hạn tan trong HCl tạo ra khí Cl_2 :



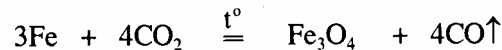
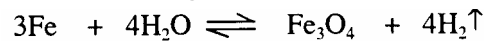
(4) • **Sắt(II, III) oxit (Fe_3O_4)** có thành phần ứng với khoáng chất *oxit sắt* từ được điều chế bằng cách nung nóng Fe_2O_3 ở nhiệt độ trên 1450°C :



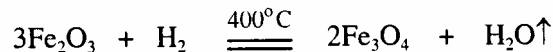
Khi nung sắt trong không khí tạo ra Fe_3O_4 (Cùng với các sản phẩm khác):



• Fe_3O_4 cũng tạo ra khí cho luồng hơi H_2O hoặc CO_2 qua sắt nung đỏ :



Cũng có thể điều chế bằng cách cho hỗn hợp hidro và hơi nước đi qua Fe_2O_3 nung ở

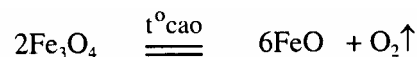


• Ngoài ra để điều chế dạng tinh khiết người ta đã cho dung dịch FeSO_4 và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tác dụng với dung dịch KOH, đun sôi thu được kết tủa Fe_3O_4 :

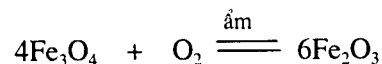


làm khô kết tủa trong khí quyển H_2 thu được sản phẩm với thành phần $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

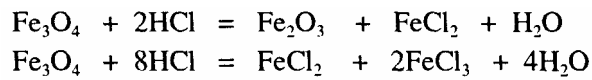
• Fe_3O_4 là chất bột màu đen, nóng chảy ở 1540°C; nung ở nhiệt độ cao hơn, mất một phần oxi tạo ra FeO:



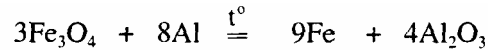
Ở trạng thái ẩm, dễ bị oxi hóa ngoài không khí tạo ra Fe_2O_3 :



• Khi tác dụng với ít axit tạo ra Fe_2O_3 Và dung dịch muối sắt (II) , sau đó thêm tiếp axit đến dư, sẽ tan hoàn toàn tạo nên muối sắt(II) và sắt(III):

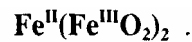


- Fe_3O_4 bị (Al, H_2), CO khử thành kim loại:

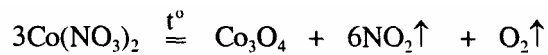


• Oxit sắt từ thiên nhiên (manhetit) không tan trong kiềm và axit, lại có độ dẫn điện cao nên đôi khi được dùng làm điện cực trong một số quá trình điện hóa, như điện phân muối clorua kim loại kiềm...

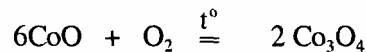
Người ta cũng xem Fe_3O_4 như là một muối của axit ferơ HFeO_2 và $\text{Fe}(\text{OH})_2$



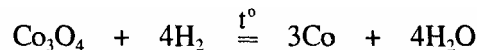
(5) • Coban(II, III) oxit (Co_3O_4) được tạo ra khi nung coban(II) nitrat:



Cũng được tạo ra khi nung CoO trong không khí:



- Co_3O_4 là chất bột màu đen, bị H_2 khử thành kim loại khi nung nóng:



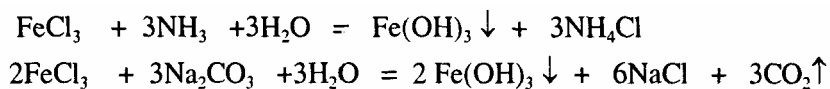
tác dụng với axit HCl tạo ra muối Co(II) và chỉ:



Khác với Fe_3O_4 , trong mạng tinh thể có ion kim loại hóa trị II và hóa trị III, trong Co_3O_4 có ion kim loại hóa trị II và hóa trị IV, và được xem là một muối của Co^{2+} tương tự Mn_3O_4 : $\text{Co}_2^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_4]$

11.17. Các hidroxit $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$

(1) • Sắt (III) hidroxit là chất kết tủa màu đỏ nâu được tạo ra khi cho một tác nhân kết tủa như kiềm, amoniac, dung dịch cacbonat tác dụng với muối Fe(III):

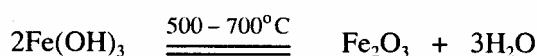


• Thực ra, dạng kết tủa keo màu nâu đỏ vô định hình đó là dạng $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, với hàm lượng nước khác nhau. Trong công thức thường viết $\text{Fe}(\text{OH})_3$ chính là $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; trong thiên nhiên, dạng hematit nâu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hay là $\text{FeO}(\text{OH})$.

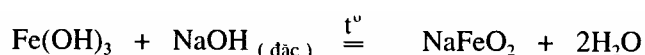
• $\text{Fe}(\text{OH})_3$ khô là những cục xốp, khối lượng riêng thay đổi trong khoảng từ $3,4\text{g}/\text{cm}^3$ đến $3,9\text{g}/\text{cm}^3$. Hầu như không tan trong nước ($T_t = 4 \cdot 10^{-38}$).

- Khả năng hòa tan trong axit phụ thuộc vào "tuổi" của kết tủa. Kết tủa vừa mới điều chế dễ tan trong axit vô cơ và hữu cơ, nhưng để lâu một thời gian thì lại khó tan.

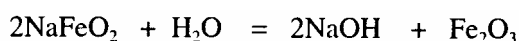
- Khi đun nóng đến 500 - 700⁰C sẽ mất nước hoàn toàn biến thành Fe₂O₃:



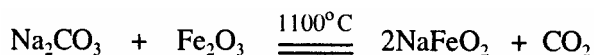
- Bên cạnh tính chất chủ yếu là tính bazơ, Fe(OH)₃ còn thể hiện tính axit yếu (axit ferơ HFeO₂) nên khi cho Fe(OH)₃ tác dụng với kiềm đặc nóng hoặc bằng cách nấu chảy với Na₂CO₃ hay K₂CO₃ tạo thành các muối ferit NaFeO₂ hay KFeO₂ :



- NaFeO₂ hay các ferit khác đều bị thủy phân đến kiềm và Fe₂O₃:



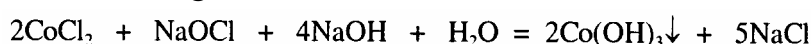
Người ta cũng lợi dụng phản ứng trên để điều chế NaOH trong công nghiệp bằng cách nung hỗn hợp Na₂CO₃ và Fe₂O₃ ở 1100⁰C:



sau đó cho NaFeO₂ thủy phân như trên.

- Ngoài các ferit của kim loại kiềm, người ta còn biết một số ferit khác như Mg(FeO₂)₂ Zn(FeO₂)₂ .v.v..

(2) • **Coban(III) hidroxit** là chất bột màu nâu đen, tạo ra khi oxi hóa Co(OH)) bằng oxi của không khí tương tự Fe(OH)₂ hoặc oxi hóa nhanh các muối Co(II) khi cho tác dụng với các chất như NaOCl , Cl₂, Br₂, H₂O :

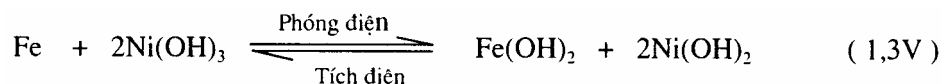


- Co(OH)₃ là chất không tan trong nước (T_t : 4.10⁻⁴⁵), tan trong axit tạo thành muối CO(III), trong kiềm đặc dư tạo ra muối hidroxơ, ví dụ : K₃[Co(OH)₆].

(3) • **Niken(III) hidroxit** là chất bột màu đen, tạo ra khi oxi hóa Ni(OH)₂ bằng oxi không khí hoặc bằng brom trong môi trường kiềm tạo thành oxit bị hidrat hóa NiO(OH), thường viết ở dạng Ni(OH)₃.

Quá trình oxi hóa đó cũng được thực hiện bằng cách oxi hóa điện phân trong môi trường kiềm. Người ta đã lợi dụng tính oxi hóa của Ni(OH)₃ để chế tạo ắc quy kiềm (Acquy Edisen). Khác với ắc quy chì , ắc quy kiềm gồm một điện cực bằng Fe, và một điện cực được chế tạo bằng bột oxit Ni(III) ngâm nước với

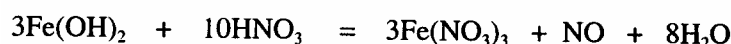
chất điện ly là KOH. Sự vận hành của loại ắc quy trên theo sơ đồ:



Nhược điểm của loại ắc quy này là hệ số hiệu dụng thấp.

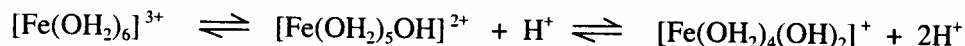
Các muối Fe(III), Co(II)

• Các muối Fe(III) được điều chế bằng cách oxi hóa các muối Fe(II) hoặc Fe(OH)₂ bằng axit tương ứng. Ví dụ hòa tan Fe(OH)₂ trong HNO₃:



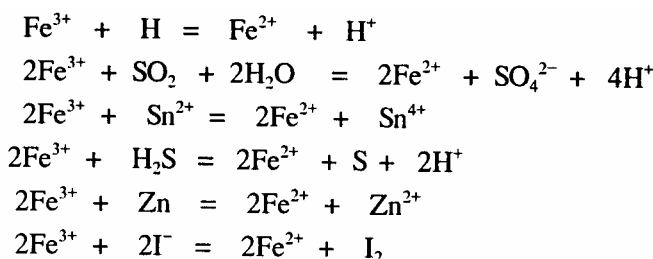
• Dung dịch của các muối Fe(III) không có axit dư, có màu thay đổi từ vàng - nâu đến nâu thẫm, màu sắc đó không phải là màu của ion Fe³⁺ mà do dạng keo của muối bazơ gây ra bởi phản ứng thủy phân.

Bản thân của ion Fe³⁺ không màu, trong dung dịch ở dạng hidrat hóa [Fe(OH₂)₆]³⁺ màu vàng nhạt, màu vàng đậm dần do quá trình:



Trong môi trường axit dư, màu của dung dịch lại phụ thuộc vào bản chất của anion và axit thêm vào. Ví dụ dung dịch FeF₃ khi thêm axit HCl có màu hồng, còn dung dịch FeCl₃ có màu vàng.

• Các muối Fe(III) đều dễ bị khử đến muối Fe(II) bởi các chất như hidro mới sinh, SO₂, SnCl₂, H₂S, KI và một số kim loại âm điện hơn như Zn... Ví dụ:



• Trừ oxit Co(III) và các phức chất, nói chung các muối Co(III) đều kém bền và đều có tính oxi hóa.

11. 18. Các halogenua của Fe(III), Co(III)

(1) • **Sắt (III)** nghĩa được điều chế khi hòa tan Fe(OH)₃ trong axit HF, sau khi làm bay hơi trên nồi cách thủy thu được tinh thể FeF₃ · 3H₂O.

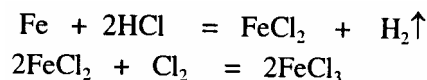
Tinh thể hidrat hóa có màu hồng nhạt; dạng khan có màu hơi xanh.

(2) • **Sắt (III) clorua** thu được khi cho khí clo khô qua bột sắt nung nóng đỏ tạo ra FeCl₃ khan:



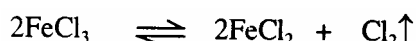
Khi hòa tan sắt trong axit HCl, sau đó cho khí clo qua dung dịch, từ dung

dịch này tinh thể hexahidrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sẽ tách ra:

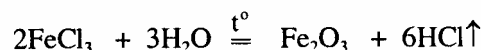
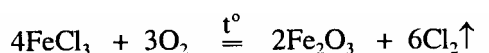
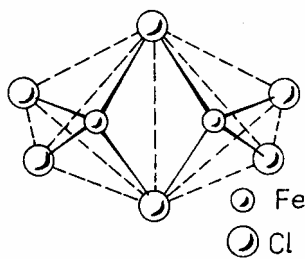


• FeCl_3 khan là những tinh thể màu hung đen dạng vẩy hoặc phiến, có màu đỏ lựu trong ánh sáng truyền qua và có màu lục trong ánh sáng phản chiếu. Nóng chảy ở 300°C thành chất lỏng linh động màu đỏ. Sôi và phân hủy một phần ở 317°C .

Ở 440°C , tỉ khối hơi ứng với công thức kép Fe_2Cl_6 (hình 74); ở 750°C ứng với công thức lớn FeCl_3 ; trên 750°C ứng với sự phân hủy FeCl_3 thành FeCl_2 và Cl_2 :



Trong không khí, FeCl_3 dễ bị cháy rữa, nhưng khi nung FeCl_3 trong không khí hoặc cho luồng hơi nước đi qua sẽ chuyển thành Fe_2O_3 :



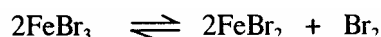
Hình 74. Sơ đồ cấu tạo phân tử Fe_2Cl_6 .

• FeCl_3 dễ bị khử đến FeCl_2 như đã nêu ở trên.

(3) • **Fe(III) bromua** màu đỏ hung, cũng được điều chế tương tự FeCl_3 :



Dạng khan có màu nâu đỏ; dạng hidrat hóa $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ là những tinh thể có màu lục thẫm. Cả hai dạng đều dễ tan trong nước. Khi nung ở nhiệt độ cao FeBr_3 bị phân hủy dễ hơn so với FeCl_3 :



(4) **Sắt (III) iotua** không bền ngay ở nhiệt độ thường, chỉ bền trong cân bằng với lượng dư lớn FeI_2

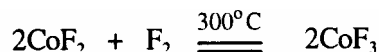


do đó không thể tách ra ở dạng nguyên chất. Khi nghiền I_2 với bột sắt tạo nên sản phẩm có thành phần Fe_3I_8 (tức $2\text{FeI}_3 \cdot \text{FeI}_2$). Khi nung sản phẩm này với K_2CO_3 tạo ra KI:

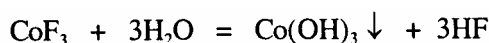


Phản ứng trên dùng điều chế Ki trong kỹ thuật từ rất tự do.

(4) • **Coban(III) florua** bền nhất trong halogenua của Co(III). CoF_3 là chất bột màu hung lục có thể điều chế bằng cách cho flo tác dụng với CoF_2 ở 300°C :

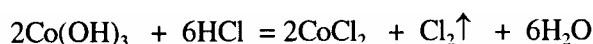


Cũng được điều chế ở dạng hidrat $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ khi điện phân với điện cực platin một dung dịch bão hòa CoF_2 trong dung dịch HF 40%, thu được tinh thể màu lục tươi ở anot. Nước tinh khiết phân hủy CoF_3 thành Co(OH)_3 :



Khi đun nóng đến 300°C trong luồng CO_2 , CoF_3 bị phân hủy thành CoF_2 và F_2 .

(5) • **Coban(III) clorua** rất không bền. Khi cho Co(OH)_3 tác dụng với HCl không thu được CoCl_3 do phản ứng:

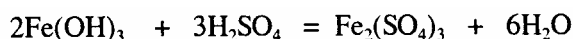


nhưng có thể điều chế bằng cách cho Co_2O_3 tác dụng với hidro clorua trong bóng tối ở -5°C dưới lớp ete khô.

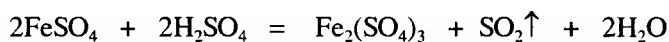
11.19. Các sunfat của Fe(III), Co(III)

(1) • **Sắt (III) sunfat** được điều chế bằng các cách sau đây :

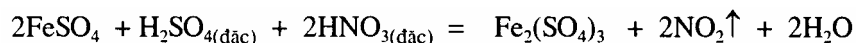
Hòa tan hidroxit sắt(III) trong H_2SO_4 :



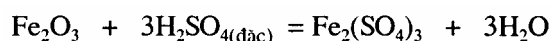
Đun nóng FeSO_4 với H_2SO_4 đặc:



Đun nóng FeSO_4 với HNO_3 và H_2SO_4 đặc theo phương trình:



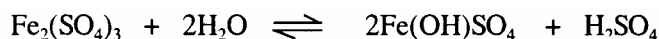
Chế hóa Fe_2O_3 với axit sunfuric đặc :



- Ở trạng thái khan là chất bột màu trắng hoặc vàng nhạt, hút ẩm mạnh, để ngoài không khí sẽ chảy rữa thành chất lỏng màu hung.

- Tạo nên với nước một số dạng hidrat hóa như $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cả hai dạng này cũng gặp trong thiên nhiên. Khi tan trong nước có khả năng tạo thành dung dịch rất đậm đặc, nhưng quá trình tan khá

chậm. Tan trong rượu, nhưng không tan trong H₂SO₄. Dung dịch nước có màu nâu đỏ do bị thủy phân mạnh, nhưng nếu cho thêm H₂SO₄, phản ứng thủy phân bị hạn chế và dung dịch hầu như không màu. Khi đun sôi dung dịch loãng, muối bazơ sẽ kết tủa:



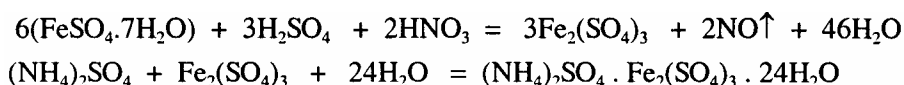
Khi đun nóng, sẽ mất dần nước kết tinh tạo ra Fe₂(SO₄)₃ khan và sau đó bị phân hủy:



• Sắt(III) sunfat có khả năng tạo ra muối kép dạng M^I. Fe(SO₄)₂. 12H₂O được gọi là *phèn - sắt*. Quan trọng hơn cả là *phèn sắt - amoni* NH₄. Fe(SO₄)₂. 12H₂O và *phèn sắt - kali* K.Fe(SO₄)₂. 12H₂O, được dùng làm chất cảm màu vải.

Ở trạng thái tinh khiết các loại phèn sắt này đều không màu, nhưng thường có màu tím nhạt là do có dấu vết của mangan(III) sunfat.

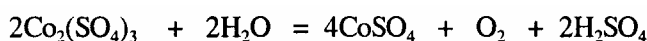
Phèn được điều chế bằng cách oxi hóa dung dịch FeSO₄.7H₂O bằng HNO₃, cô dung dịch đến trạng thái bão hòa thì thêm một lượng đồng phân tử amoni sunfat hoặc kali sunfat:



Ở 33⁰C phèn - sắt amoni biến thành màu nâu; nóng chảy ở khoảng 40 - 41⁰C, đến 150⁰C mất 23 phân tử H₂O và ở 750⁰C tạo thành phèn khan.

(2) • **Coban(III) sunfat** được điều chế bằng cách điện phân dung dịch đặc CoSO₄ trong H₂SO₄, thu được tinh thể mỏng hình kim màu xanh nhạt, ở anot đã làm lạnh đến 0⁰C, có dạng hidrat hóa Co₂(SO₄)₃. 18H₂O; bị H₂O phân hủy, nhưng trong dung dịch H₂SO₄ loãng lại không bị phân hủy.

H₂O phân hủy Co₂(SO₄)₃ tạo ra oxit



• Với sunfat kim loại kiềm và amoni, Co₂(SO₄)₃ tạo ra phèn - coban, ví dụ *phèn coban - kali* được điều chế khi làm lạnh dung dịch đồng phân tử K₂SO₄ và Co₂(SO₄)₃. Phèn K₂SO₄ . Co₂(SO₄)₃ . 24H₂O là những tinh thể tám mặt màu xanh thẫm, bị H₂O phân hủy ở nhiệt độ phòng tạo ra O₂.

Phèn coban- rubiđi và *phèn coban - xezi* cũng có màu xanh thẫm nhưng khó tan hơn nhiều so với phèn coban - kali.

Phèn coban - anloni (NH₄)₂SO₄.Co₂(SO₄)₃ . 24H₂O cũng thu được khi điện phân dung dịch gồm (NH₄)₂SO₄ và CoSO₄

11.20. Sắt (III) nitrat

• Được tạo ra khi hòa tan vỏ bào sắt trong HNO₃ loãng gần 25% tạo ra Fe(III) nitrat và hỗn hợp các oxit nào khác nhau. Ở nhiệt độ thường, phụ thuộc vào nồng độ, muối đó có thể kết tinh ở dạng không màu hình lập phương có thành phần Fe(NO₃)₃ · 6H₂O hoặc dạng đơn tà màu tím có thành phần Fe(NO₃)₃ · 9H₂O.

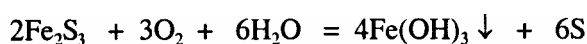
• Sắt(III) thuật tan trong nước tạo ra dung dịch màu nâu do thủy phân, màu đó sẽ mất dần khi cho thêm HNO₃.

Trong công nghiệp, sắt(III) thuật được dùng làm chất cắn màu.

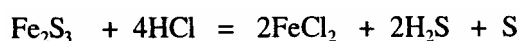
11.21. Các sunfua của Fe(III) và Co(III)

(1)• **Fe(III) sunfua (Fe₂S₃)** được tạo ra ở dạng kết tủa màu đen khi cho H₂S hoặc (NH₄)₂S tác dụng với muối Fe³⁺ trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu(amoniac).

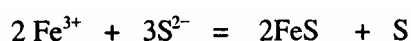
Ở trạng thái ẩm, Fe₂S₃ bị phân hủy nhanh chóng trong không khí tạo thành Fe(OH)₃ và lưu huỳnh tự do:



• Fe₂S₃ thực tế không tan trong nước, tan trong dung dịch HCl loãng:



Tuy nhiên, người ta nghi ngờ kết tủa đó có phải là hoàn toàn là Fe₂S₃ không, hay là một hỗn hợp gồm FeS và S tạo ra do phản ứng:

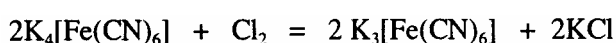


Khi nung sắt với S không tạo ra sắt(III) sunfua. Trong thiên nhiên gặp ở dạng muối kép Cu₂S · Fe₂S₃ và 3Cu₂S · Fe₂S₃

(2)• **Coban(III) sunfua (Co₂S₃)** chỉ tạo ra khi nung nóng chảy muối Co²⁺ với S và Na₂CO₃; sản phẩm thu được là những tinh thể màu xám, không tan trong nước và rất khó tan trong axit đặc

11.22. Phức chất xianua của Fe(III) và Co(III)

(1)• **Kali ferixianua (K₃[Fe(CN)₆])** được điều chế bằng cách oxi hóa kém feroxianua K₄[Fe(CN)₆] bởi các chất như Cl₂, KMnO₄, HNO₃ hoặc H₂O₂:

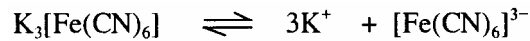


Hợp chất này không thể điều chế bằng phương pháp như khi điều chế

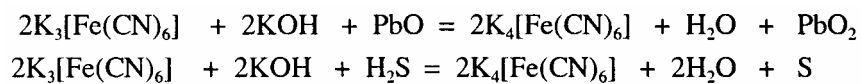
$K_4[Fe(CN)_6]$, nghĩa là không thể cho muối Fe^{3+} tác dụng với dung dịch KCN, vì sẽ tạo ra kết tủa $Fe(OH)_3$ do sự thủy phân KCN tạo ra môi trường kiềm.

- $K_3[Fe(CN)_6]$ là chất kết tinh màu đỏ - gạch, khi nghiền nhỏ chuyển thành chất bột màu vàng, tan trong nước cho dung dịch màu vàng.

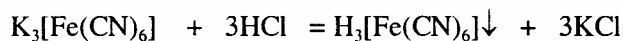
Trong dung dịch nước, không có phản ứng của ion Fe^{3+} và ion CN^- vì ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ rất bền ($K_{kb} \approx 10^{-44}$):



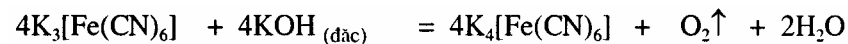
- $K_3[Fe(CN)_6]$ là chất oxi hóa mạnh, đặc biệt hoạt động trong môi trường kiềm, kali ferixianua có thể oxi hóa PbO thành PbO_2 ; hợp chất Cr^{3+} thành CrO_4^{2-} ; H_2S thành S:



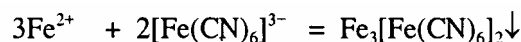
Khi cho HCl đặc tác dụng với dung dịch bão hòa $K_3[Fe(CN)_6]$ tạo ra tinh thể màu đỏ nâu là axit ferixian hidric $H_3[Fe(CN)_6]$:



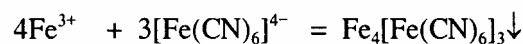
Đun nóng $K_3[Fe(CN)_6]$ với dung dịch KOH đặc (với tỉ lệ 1: 1 tạo ra $K_4[Fe(CN)_6]$ và O_2):



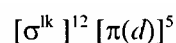
Với muối Fe^{2+} , dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ tạo ra kết tủa màu "xanh Tuabun" (Tumbull):



Ngược lại, các muối Fe^{3+} lại tác dụng với dung dịch kim feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$ tạo ra kết tủa màu " xanh Phỏ" còn gọi là " xanh Beclin" hay " xanh Phút Prussian):



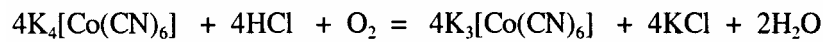
- Trong ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ có 17 electron hóa trị (12 electron của 6 nhóm CN^- và 5 electron của ion trung tâm), có cấu hình:



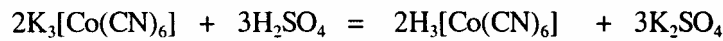
nhưng muốn có cấu hình bền $[n(d)]6$ cần phải thêm một electron, do đó ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ là chất oxi hóa mạnh; tính oxi hóa của ion $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ cũng giải thích tương tự; tuy nhiên, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ có tác dụng oxi hóa mạnh trong môi trường kiềm, còn ion $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ - trong môi trường axit.

(2) • **Kali cobantixianua** ($K_3[Co(CN)_6]$) là những tinh thể màu vàng, thu

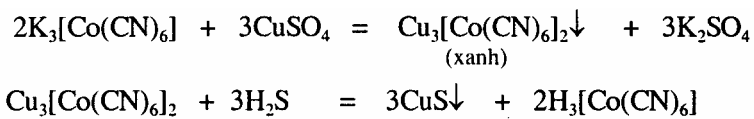
được khi cho muối Co^{2+} tác dụng với KCN trong điều kiện có chất oxi hóa:



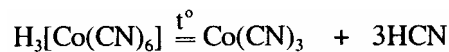
Nếu muối đó tác dụng với HNO_3 hay H_2SO_4 sẽ thu được tinh thể không màu là axit cobantixianhidric :



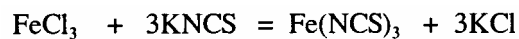
Axit đó cũng có thể điều chế bằng cách cho $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ tác dụng với CuSO_4 để tạo ra kết tủa màu xanh là $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ Sau đó cho phân hủy với H_2S :



• Axit cobantixianhidric là axit mạnh ba lần axit, kết tinh ở dạng hidrat hóa $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, trong dung dịch nước chỉ bền ở dưới 50°C . Khi đun nóng lâu đến 120°C tạo ra $\text{Co}(\text{CN})_3$ màu xanh:



(3) • **Sắt(III) thioxianat** ($\text{Fe}(\text{NCS})_3$) hay sắt(III) sunfoxianua được tạo ra khi cho muối Fe^{3+} tác dụng với KNCS hay $(\text{NH}_4)\text{NCS}$:

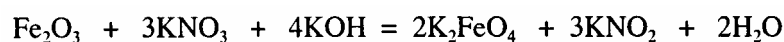


là chất màu đỏ máu, có thể tách ra từ dung dịch ở dạng hidrat tinh thể $\text{Fe}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ màu đỏ thẫm, dễ tan trong nước. Màu đỏ máu của dung dịch chính là màu của ion $[\text{FeNCS}]^{2+}$.

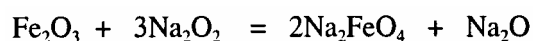
HỢP CHẤT CỦA SẮT VỚI SỐ OXI HÓA +6

• Hợp chất gặp ở dạng ion FeO_4^{2-} tạo ra khi oxi hóa kim loại Fe hoặc hợp chất của Fe(III) bằng chất oxi hóa mạnh trong môi trường kiềm mạnh.

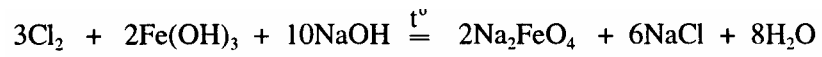
Khi nấu chảy Fe_2O_3 với KNO_3 và KOH tạo nên muối K_2FeO_4 theo phản ứng :



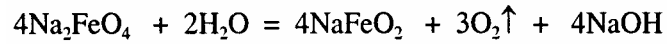
hoặc khi nấu chảy Fe_2O_3 với Na_2O_2 :



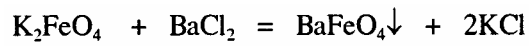
hoặc cho clo tác dụng với huyền phù $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trong kiềm đặc:



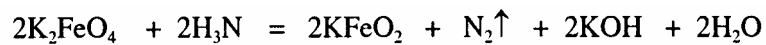
• Các ferat có màu đỏ sẫm, ít bền trong dung dịch nước, khi đun nóng nhẹ giải phóng ra oxi



Cho tác dụng với BaCl_2 tạo ra kết tủa màu đỏ tím của bari ferat:



• Các ferat đều là chất oxi hóa mạnh, ví dụ oxi hóa amoniac ở điều kiện thường dẫn đến nitơ tự do:



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bernard M . Comparative Inorganic Chemistry - Edward Arnold , New York 1991
2. Brown L .T Lemay E . H Bursten EB . Chemistry : The Central Science - Prentice Hall, Englewood Chiffs , New Jersey , 1991 .
3. Frederick Presscott - Intermediate Chemistry Inorganic and Physical - University Tutorial Press LTD . London 1947.
4. Graham Lappin - Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry, Ellis Horwood New York - 1994 .
5. John Burgess , M.A - Metal Ions in Solution - Ellis Horwood Limited - New York - 1978 .
6. William.L. Jolly - Modern Inorganic Chemistry - Second Edition - McGraw - Hill, Inc . New York 1991 .
7. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. Высшая школа. Москва, 1981.
8. Рем и Г. Курс неорганической химии. Мир. Москва, 1963.
9. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. Мир, Москва, 1968.
10. Дей М.К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. Мир. Москва, 1969.
11. Ринап Р., Непану И. Неорганическая химия. Мир. Москва, 1971,(Том I).
12. Сиепко М. Плены Р. Хестер Р. Структурная неорганическая химия. Мир. Москва, 1968.
13. Г.В. Самсопова. Физико-химические свойства элементов (Справочник) - Киев - 1965.
14. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. Изд. Химия. Москва, 1967.
15. B. V. Nheкрахор. Giáo trình hóa học đại cương (bản dịch tiếng Việt). Nhà xuất bản Giáo dục-Hà Nội, 1967.
16. F. Cotton - G. Wilkinson . Cơ sở hóa học vô cơ (Bản dịch tiếng Việt). Nhà xuất bản ĐH và THCN, Hà Nội 1984.
17. T.U.V. Kariakin - I.Z. Angelop – Thuốc thử hóa học tinh khiết (Bản dịch tiếng Việt). Nhà xuất bản ĐH và THCN, Hà Nội 1984 .
18. Hoàng Nhâm - Hóa học vô cơ, Tập 2 - Nhà XBGD, Hà Nội 1994 .

MỤC LỤC

Lời nói đầu	2
-------------------	---

CHƯƠNG 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ KIM LOẠI

1. 1. Sự phân bố kim loại trong thiên nhiên. Vị trí kim loại trong bảng tuần hoàn	3
1.2. Cấu trúc tinh thể của kim loại	5
1.3. Thành phần và cấu trúc tinh thể của hợp kim	9
1. 4. Liên kết kim loại.....	11
1 5. Tính chất lý học của kim loại	15
1.6. Tính chất hóa học của kim loại	19
1.7. Tổng quan về các phương pháp điều chế kim loại.....	22

CHƯƠNG 2

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IA (KIM LOẠI KIỀM)

2.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IA.....	25
2.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị.....	26
2.3. Điều chế các kim loại kiềm.....	28
2.4. Tính chất lý học các kim loại kiềm và ứng dụng.....	29
2.5. Tính chất hóa học của các kim loại kiềm	32
2.6. Hidrua của các kim loại kiềm.....	34
2. 7. Oxit của các kim loại kiềm	35
2.8. Hidroxù các kim loại kiềm.....	38
2.9. Muối của các kim loại kiềm.....	41

2.10. Halogenua của kim loại kiềm.....	41
2.11. Cacbonat của kim loại kiềm	46
Na_2CO_3 tinh khiết được điều chế bằng cách nhiệt phân NaHCO_3	49
2.12. Sunfat các kim loại kiềm.....	52
2.13. Nitrat các kim loại kiềm	55
2.14 . Muối khó tan của kim loại kiềm.....	56

CHƯƠNG 3

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIA (KIM LOẠI KIỀM THỔ)

3.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IIA	58
3.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị.....	59
3.3. Điều chế các kim loại kiềm thổ.....	61
3.4. Tính chất lý học các kim loại kiềm thổ và ứng dụng	63
3.5. Tính chất hóa học của các kim loại kiềm thổ	66
3.6. Hidrua của các kim loại kiềm thổ.....	70
3. 7. Các oxit và peoxit của kim loại kiềm thổ.....	70
3.8. Hidroxit của kim loại kiềm thổ	76
3.9 Muối của các kim loại kiềm thổ.....	78
3.10. Halogenua của các kim loại kiềm thổ	78
3.12. Cacbonat của kim loại kiềm thổ	85
3.13. Sunfat của kim loại kiềm thổ.....	89

CHƯƠNG 4

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIIA (NHÔM - GALI - INDI - TALI)

4.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IIIA.....	92
4.2. Trạng thái thiên nhiên và các thành phần đồng vị.....	94

NHÔM VÀ HỢP CHẤT CỦA NHÔM

4.3. Điều chế nhôm	96
4.4. Tính chất lý học của nhôm	98
4.5. Tính chất hóa học của nhôm	98
4.6. Hợp kim của nhôm	101
4.7. Nhôm oxit Al_2O_3	101
4.8. Nhôm hiđroxit	102
4.9. Nhôm halogenua	105
4.10. Nhôm sunfat và phèn nhôm	110
4.11. Các hợp chất khác của nhôm	112
Nhôm nitrat	112
Nhôm axetat	112
Nhôm hiđrua	112
Nhôm sunfua	113
Nhôm nitrua	113
CÁC KIM LOẠI GALI - INDI - TALI	114
4.12. Điều chế Ga, In, Tl	114
4.13. Tính chất của Ga, In, Tl	114
4.14. Các hợp chất Ga(III), In (III), Tl(III)	115
4.15. Các hợp chất M(I), M(II)	118

CHƯƠNG 5

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IVA (GECMANI - THIẾC - CHÌ)

5.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IVA	121
---	-----

5.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị.....	123
5.3. Điều chế Ge, Sn, Pb	124
5.4. Tính chất lý học và ứng dụng	125
5.5. Tính chất hóa học của Ge, Sn, Pb.....	126
5.6. Hidrua của gecmani , thiếc và chì	129
5.7. Oxitgecmani, thiếc , chì	130
5.8. Hidroxit gecmani, thiếc, chì.....	136
5.9. Halogenua gecmani , thiếc, chì	139
5.10. Sunfua của gecmani , thiếc , chì	145
5.11. Một số muối khác của thiếc và chì	146

CHƯƠNG 6

ĐẠI CƯƠNG VỀ NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

6.1. Vị trí các kim toại chuyển tiếp trong bảng tuần hoàn	150
6.2. Đặc điểm cấu tạo nguyên tử các kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất (1).....	152
6.3. Tính chất lý - hóa học của các kim loại chuyển tiếp dãy thứ nhất.....	155
6.4. Nhận xét chung các nguyên tố dãy chuyển tiếp thứ hai và thứ ba.....	157

CHƯƠNG 7

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IB

(ĐỒNG - BẠC - VÀNG)

7.1 . Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IB	164
7.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị.....	166
7.3. Điều chế Cu, Ag, Au.....	168
7.4 . Tính chất lý học của Cu, Ag , Au và ứng dụng	169
7.5. Tính chất hóa học của Cu, Ag, Au	171
7.6. Các hợp chất với số oxi hóa +1	175

Oxit M_2O	175
Hiđroxít MOH	177
Các muối Halogenua MX.....	178
Hợp chất xianua	181
Hợp chất sunfua MCN	182
Hợp chất hiđrua , nitrua , cacbua.....	182
Các hợp chất khác của Ag(I)	183
Tương tự kim loại kiềm, Ag cũng tạo ra được AgHSO ₄	183
7.7 . Các hợp chất với số oxi hóa +2	184
Các oxít	184
Hiđroxít	185
Các halogenua	185
Các loại muối khác.....	187
7.8 . Các hợp chất với số oxi hóa +3.....	189
Au ₂ O Và Au(OH) ₃	189
Các halogenua Au(OH) ₃	190
Au(NO ₃) ₃ , Au ₂ (SO ₄) ₃ , và Au ₂ S ₃	190

CHƯƠNG 8

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM II B

(KẼM - CADIMI THỦY NGÂN)

8.1 . Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm IIB	191
8.2 . Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị	193
8.3 . Điều chế Zn, Cd , Hg.....	194
8.4. Tính chất lý học Zn, Cd , Hg và ứng dụng.....	195
8.5. Tính chất hóa học của Zn , Cd , Hg	198

8.6. Các hợp chất với số oxi hóa + 2.....	200
Các oxit MO.....	202
Các hiđroxit M(OH) ₂	203
Các halogenua.....	204
Các sunfua.....	206
Các xianua.....	207
Các nitrat.....	208
Các sunfat.....	209
Muối cacbonat.....	210
Các hợp chất khác.....	210
8.7. Hợp chất thủy ngân (I).....	211

CHƯƠNG 9

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VIB

(CROM - MOLIPĐEN - VONFRAM)

9.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIB.....	216
9.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị.....	218
9.3. Điều chế Cr, Mo, W.....	219
9.4. Tính chất lý học của Cr, Mo, W và ứng dụng.....	220
9.5. Tính chất hóa học của Cr, Mo, W.....	221
9.6. Các hợp chất với số oxi hóa +2.....	223
Crom(II) oxit (CrO) đ hiđroxit.....	224
Crom(II) clorua.....	224
Crom(II) sunfat.....	225
Molipđen (II) clorua.....	225
Vonfram Clorua.....	226
Vonfram bromua.....	226
9.7. Hợp chất với số oxi hóa +3.....	226

Crom(III) oxit	226
Crom hidroxit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)	227
Crom(III) clorua (CrCl_3)	228
Crom (III) sunfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)	229
Crom(III) nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$)	229
Crom(III) sunfua (Cr_2S_3)	229
Crom (III) xianua ($\text{Cr}(\text{CN})_3$)	230
9.8. Các hợp chất với số oxi hóa +6	230

CHƯƠNG 10

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VII B

(MANGAN - TECNEXI - RENDI)

10.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIB	237
10.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị	239
10.3. Điều chế Mn, Tc, Re	240
10.4. Tính chất lý học của Mn, Tc, Re và ứng dụng	240
10.5. Tính chất hóa học của Mn, Tc, Re	241
10.6. Các hợp chất với số oxi hóa +2	243
10.7. Các hợp chất với số oxi hóa +4	246
10.8. Các hợp chất với số oxi hóa +6	248
10.9. Các hợp chất với số oxi hóa +7	249

CHƯƠNG 11

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VIII B

(SẮT - COBAN - NIKEN VÀ HỌ PLATIN)

11.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIB	254
11.2. Nhận xét chung về kim loại họ sắt	256
11.3. Trạng thái thiên nhiên và thành phần các đồng vị	258

11. 4. Điều chế Fe, Co, Ni	259
11. 5. Tính chất lý học của Fe, Co, Ni và ứng dụng	261
11.6. Tính chất hóa học của Fe, Co, Ni.....	263
11.7. Hợp chất cacbonyl của Fe, Co, Ni	267

CÁC HỢP CHẤT VỚI SỐ OXI HÓA +2

11.8. Các oxit FeO, CoO, NiO	270
11.9. Các hiđroxit Fe(OH) ₂ , Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂	272
11.10 Các halogenua của Fe(II), Co(II), Ni(II).....	273
11.11 Các sunfua của Fe(II), Co(II), Ni(II).....	276
11.12. Các xianua của Fe(II), Co(II), Ni(II)	277
11.13. Các sunfat của Fe(II), Co(II), Ni(II).....	279
11.14. Các nitrat của Fe(II), Co(III), Ni(II).....	281
11. 15. Muối cacbonat của Fe(II), Co(II), Ni(II)	282

CÁC HỢP CHẤT VỚI OXI HÓA +3

11.16. Các oxit Fe ₂ O ₃ , Co ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄	283
11.17. Các hiđroxit Fe(OH) ₃ , Co(OH) ₃ , Ni(OH) ₃	286
11. 18. Các halogenua của Fe(III), Co(III).....	288
11.19.Các sunfat của Fe(III), Co(III).....	290
11.20. Sắt (III) nitrat	292
11.21. Các sunfua của Fe(III) và Co(III)	292
11.22. Phức chất xianua của Fe(III) và Co(III).....	292

HỢP CHẤT CỦA SẮT VỚI SỐ OXI HÓA +6

TÀI LIỆU THAM KHẢO	296
---------------------------------	------------

PGS. NGUYỄN ĐỨC VẬN

HÓA HỌC VÔ CƠ
Tập 2
(CÁC KIM LOẠI ĐIỂN HÌNH)

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập : ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
Sửa chế bản : QUANG HUY
Vẽ bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 THẦN HƯNG ĐẠO - HÀ NỘI

In 800 cuốn, khổ 19 x 27cm tại Xưởng in NXB văn hóa Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136 - 2006/CXB/70.2-06/KHKT - 12/4/2006
In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2006.