

Тяжелые конструкционные металлы: хром, железо, кобальт, никель, медь, цинк, марганец, олово, свинец и их соединения.

Находясь только в больших периодах (IV, V, VI), d-элементы образуют «вставные декады» (по 10 элементов) между s- и p-элементами, поэтому имеют общее название - **переходные** элементы.

В атомах d-элементов содержится от 1 до 10 электронов на d-подуровне предвнешнего электронного слоя и 2 (или 1 в случае проскока e^-) электрона на s-подуровне внешнего электронного слоя.

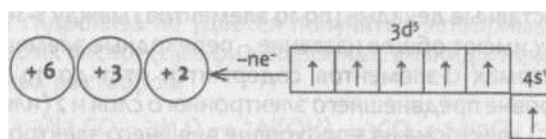
Большинство d-металлов имеют переменную валентность и переменную степень окисления. Это объясняется тем, что валентными в атомах d-элементов являются не только s-электроны внешнего слоя, но и все или некоторые d-электроны предвнешнего слоя.

Некоторые свойства переходных металлов четвертого периода

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Порядковый номер	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Конфигурация валентных электронов	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Характерные степени окисления	0, +3	0, +2, +3, +4	0, +2, +3, +4, +5	0, +2, +3, +6	0, +2, +3, +4, +6, +7	0, +2, +3, +6	0, +2, +3	0, +2	0, +1, +2	0, +2
Температура плавления	1541	1668	1900	1845	1245	1539	1492	1455	1083	420

Хром и его соединения

В случае хрома наблюдается «проскок электрона».



устойчивость полузаполненной d-подоболочки

В природе

В земной коре $8 \cdot 10^{-3}$ масс. % Cr.

Важнейшие минералы: хромит FeCr_2O_4 , мангохромит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$.

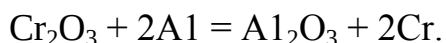
Физические свойства

Голубовато-серебристый металл. Плотность - $7,2 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл.}} = 1890^\circ\text{C}$, хрупкий. На воздухе устойчив.

Получение

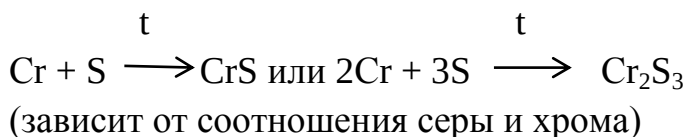
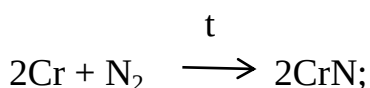
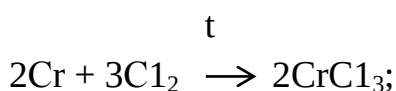
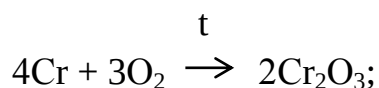
1) Электролиз растворов солей.

2) Аллюминотермия:



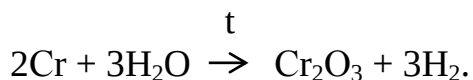
Химические свойства хрома

• Взаимодействие с неметаллами:

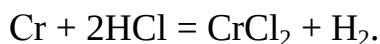


С водородом хром не реагирует.

• Взаимодействие со сложными веществами:



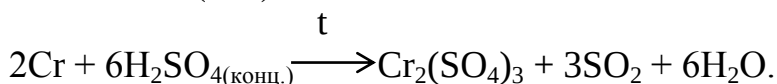
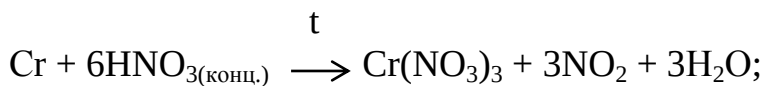
С кислотами-неокислителями:



При проведении же реакции на открытом воздухе двухвалентный хром мгновенно окисляется содержащимся в воздухе кислородом до степени окисления +3. При этом уравнение с соляной кислотой примет вид:

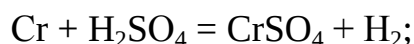


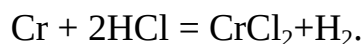
Хром при обычных условиях пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами, однако растворяется в них при кипячении, при этом окисляясь до степени окисления +3:



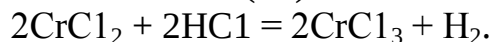
Соединения со степенью окисления +2 малоустойчивы, легко окисляются.

Получение





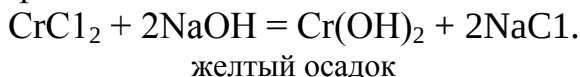
В растворах быстро окисляются до Cr (+3):



Соединения Cr (+2) - сильные восстановители.

CrO - основной оксид.

Cr(OH)₂ - основание средней силы:



Соединения со степенью окисления +3

Оксид Cr₂O₃

Тугоплавкие темно-зеленые кристаллы, практически не растворимые в воде.

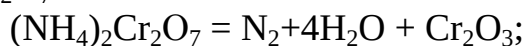
Получение:

- сжигание Cr в O₂;

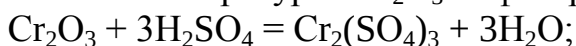
- нагревание CrO₃:



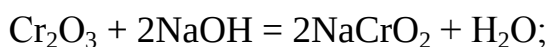
- разложение (NH₄)₂Cr₂O₇:



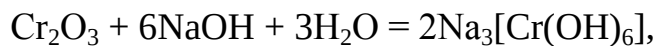
Полученный при невысоких температурах Cr₂O₃ амфотерен.



- сплавление:

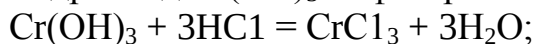


- раствор:



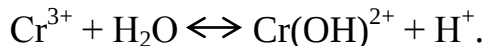
Cr₂O₃, прокаленный при высоких температурах, не реагирует ни с кислотами, ни с основаниями.

Гидроксид Cr(OH)₃ амфотерен:



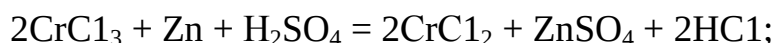
В воде хромит-ионы - зеленого цвета.

Ионы Cr³⁺ гидролизуются:

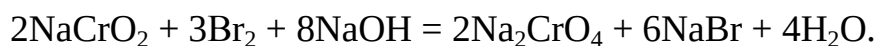


Окислительно-восстановительная двойственность

окислитель:

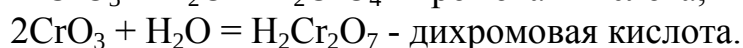
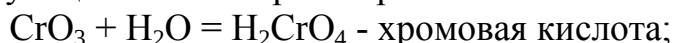


восстановитель:



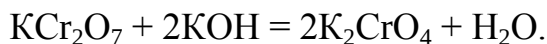
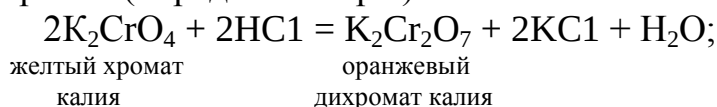
CrO₃ — кислотный оксид.

Легкоплавкие темно-красные кристаллы. Легко растворяются в воде с образованием существующих только в растворе кислот:



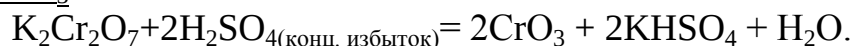
Равновесие

хромат $\leftrightarrow$ дихромат (определяется pH)

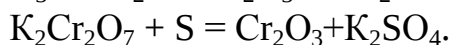
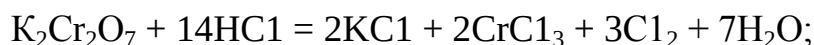


Хроматы канцерогенны!

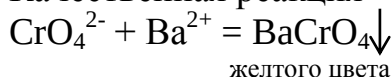
Получение CrO_3



Сильные окислители

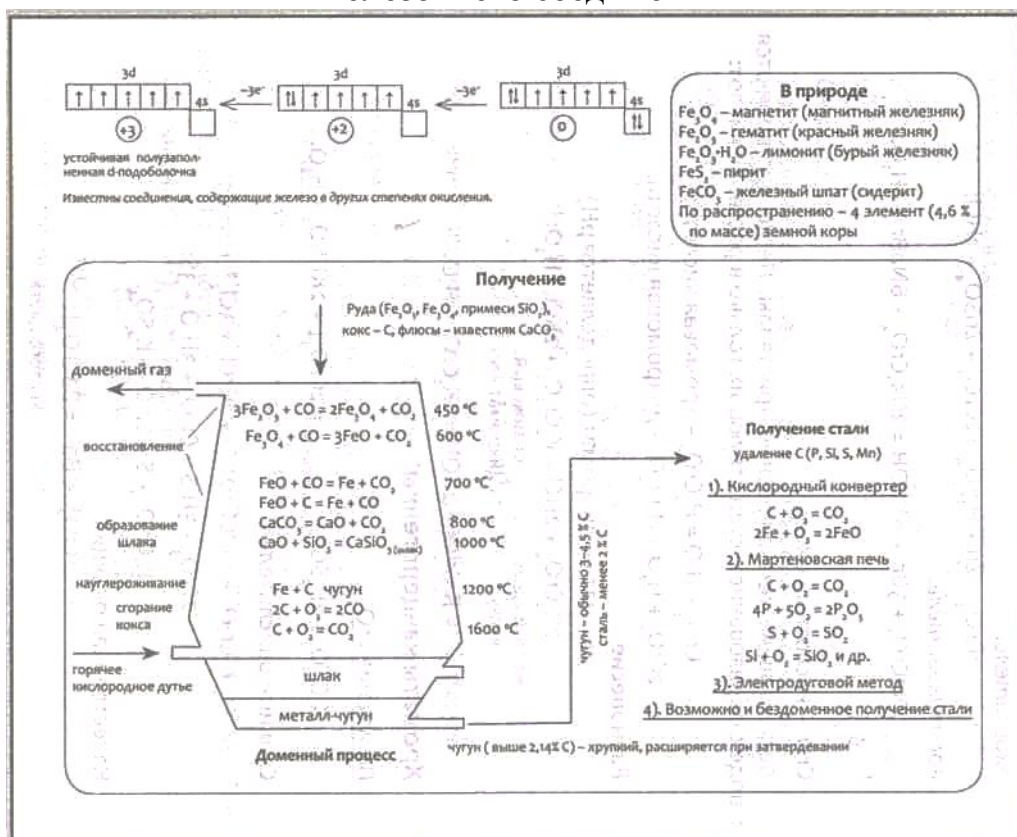


Качественная реакция



Элементы триады железа: железо, кобальт, никель.

Железо и его соединения

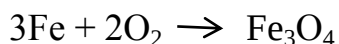


Химические свойства железа

• Взаимодействие с простыми веществами.

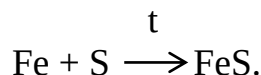
- с кислородом;

при сгорании в чистом кислороде

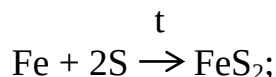


образуется *железная окалина* - смешанный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;

- с серой:

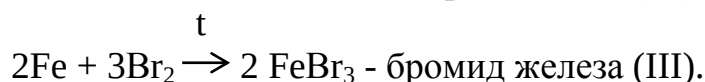
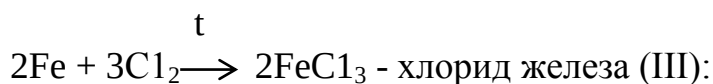


Либо же при избытке серы образуется дисульфид железа:

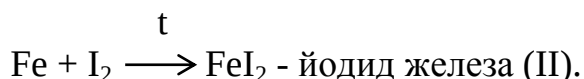


- с галогенами;

всеми галогенами, кроме йода, металлическое железо окисляется до степени окисления +3:



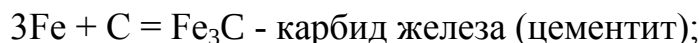
Йод же окисляет железо лишь до степени окисления +2:



- с водородом;

железо с водородом не реагирует.

- с углеродом, кремнием и фосфором реагирует при очень высокой температуре:



$\text{Fe} + \text{Si} = \text{FeSi}$ - силицид железа;

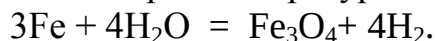
$\text{Fe} + \text{P} = \text{FeP}$ - фосфид железа (III).

Взаимодействие со сложными веществами.

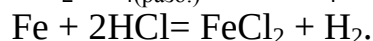
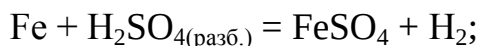
Во влажном воздухе железо весьма быстро окисляется (корродирует):



Реакция с водой протекает лишь при температуре $> 800^\circ\text{C}$:

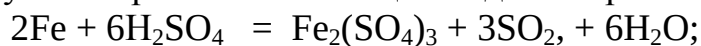


- с кислотами-неокислителями:



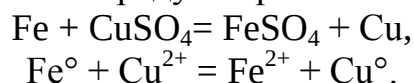
• Взаимодействие с кислотами-окислителями.

С концентрированными серной и азотной кислотами в обычных условиях железо не реагирует по причине пассивации. Однако при кипячении:



Обратите внимание на то, что разбавленная серная кислота окисляет железо до степени окисления +2, а концентрированная - до +3.

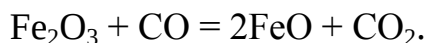
Из растворов солей железо вытесняет металлы, которые расположены правее его в электрохимическом ряду напряжений:



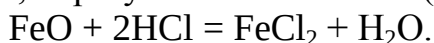
Соединения железа (II)

Оксид FeO и гидроксид Fe(OH)₂ проявляют основные свойства. Соединения со степенью окисления железа +2 весьма неустойчивы, проявляют восстановительные свойства, так как Fe²⁺ легко окисляется до Fe³⁺.

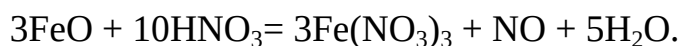
Оксид железа (II) FeO - черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Получают восстановлением оксида железа (III) оксидом углерода (II):



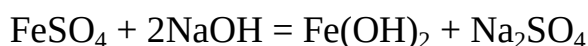
Реагирует с кислотами, образуются соли железа(II):



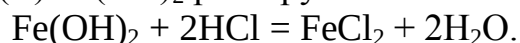
Проявляет восстановительные свойства:



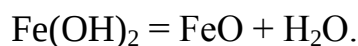
Гидроксид железа (II) Fe(OH)₂ - порошок белого цвета, не растворяется в воде. Получают его из солей железа (II) при взаимодействии их со щелочами:



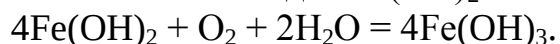
Гидроксид железа (II) Fe(OH)₂ реагирует с кислотами:



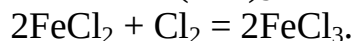
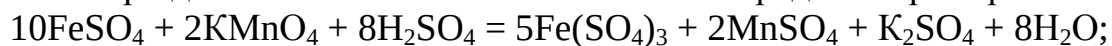
При нагревании разлагается:



Свежеполученный зеленоватый осадок Fe(OH)₂ на воздухе буреет:

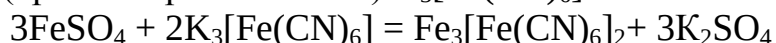


Восстановительные свойства проявляют и соли двухвалентного железа, особенно при действии окислителей в кислотной среде. Например:



Качественная реакция на катион железа (II).

Реактивом для определения катиона железа Fe²⁺ является гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) K₃[Fe(CN)₆]:



Образуется темно-синий осадок - турнбулева синь.

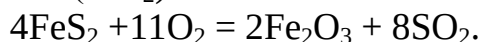
Соединения железа (III)

Оксид железа (III) получают:

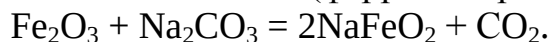
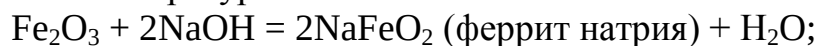
- разложением гидроксида железа (III):



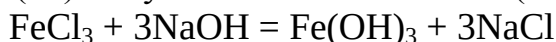
- окислением пирита (FeS_2):



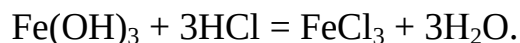
Оксид железа (III) проявляет амфотерные свойства: взаимодействует с твердыми щелочами NaOH и KOH и с карбонатами натрия и калия при высокой температуре:



Гидроксид железа (III) получают из солей железа (III):



Гидроксид железа (III) является более слабым основанием, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$, и проявляет амфотерные свойства (с преобладанием основных). Взаимодействует с разбавленными кислотами:

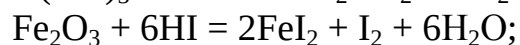
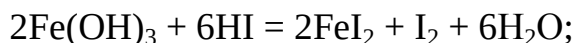


Реакции с концентрированными растворами щелочей протекают лишь при длительном нагревании.

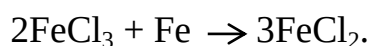


Соединения со степенью окисления железа +3 проявляют окислительные свойства, превращаясь в Fe^{+2} :

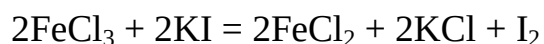
Например,



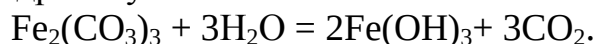
t



Нельзя получить соли железа +3, содержащие анионы сильных восстановителей (I^- , S^{2-}).

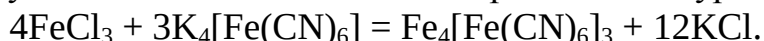


Соли железа (III) в растворах подвергаются гидролизу. Соли, образованные катионом Fe^{3+} и многозарядным анионом - остатком слабой кислоты, в растворе полностью гидролизуются:

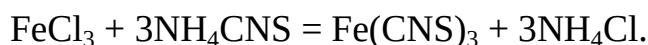


Качественные реакции на катион железа (III).

Реактив - гексацианоферрат (II) калия (желтая кровавая соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется темно-синий осадок - берлинская лазурь:



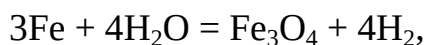
Катионы Fe^{3+} легко обнаруживаются с помощью роданида калия или аммония (NH_4CNS). Образуется роданид железа (III) кроваво- красного цвета:



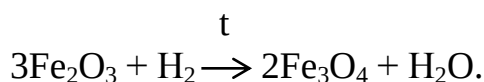
**Смешанный оксид, или феррит железа (II) Fe_3O_4 ,
или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, или $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$**

В природе встречается как минерал магнетит, или магнитный железняк. Он является хорошим проводником электрического тока и обладает магнитными свойствами.

Образуется при горении железа и при реакции с водой, которая протекает при температуре выше 800 °С:

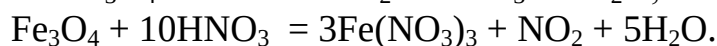


а также

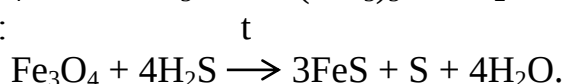


Химические свойства

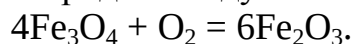
Вступает в реакцию с кислотами:



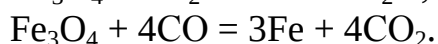
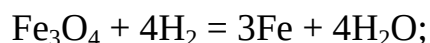
С сероводородом:



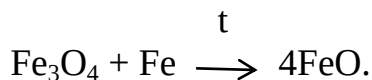
Вступает в реакцию с кислородом воздуха:



Восстановление происходит при реакции с водородом и монооксидом углерода:



С железом:



Ферраты - соединения железа в степени окисления +6

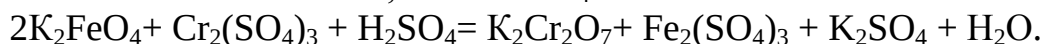
Ферраты - сильные окислители. При 120-200 °С ферраты разлагаются на Fe_2O_3 , M_2O и O_2 .



Относительно устойчивы лишь в твердом состоянии либо в сильно-щелочных растворах. В кислой среде разлагаются с выделением кислорода:

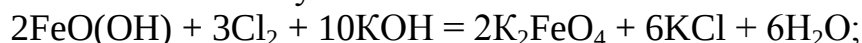


Более сильные окислители, чем KMnO_4 :



В щелочной среде окислительные свойства ферратов выражены слабо.

В этих условиях их несложно получить:



Применение железа и его соединений

Чистое железо имеет довольно ограниченное применение. Его используют при изготовлении сердечников электромагнитов как катализатор химических процессов. Но сплавы железа - чугун и сталь - составляют основу современной техники.

Находят широкое применение и многие соединения железа. Магнитные наночастицы оксида Fe_3O_4 нашли применение в магнитно-резонансной томографии, в производстве магнитных носителей. Из плавленного магнетита изготавливают электроды для некоторых электрохимических процессов. Fe_3O_4 входит в состав красок.

Сульфат железа (III) используют при водоподготовке, оксиды и цианид железа служат пигментами при изготовлении красителей.

Кобальт

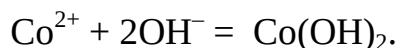
Электронная конфигурация невозбуждённого атома кобальта выражается формулой $3d^7 4s^2$. Наиболее характерна для кобальта степень окисления +2.

Соединения кобальта в степени окисления +3 устойчивы только в комплексных формах.

Соли кобальта (II) в безводном состоянии обычно синего цвета, а их водные растворы и кристаллогидраты имеют розовую окраску, характерную для аквакомплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Фильтровальная бумага, пропитанная раствором хлорида кобальта и затем высушенная, может служить грубым гигрометром (указателем влажности), так как в зависимости от содержания влаги в воздухе принимает разные оттенки цветов – от синего до розового.

Гидроксид кобальта (II) существует в виде синей и розовой модификаций.

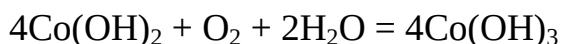
Синяя модификация получается при действии щелочей на соли кобальта (II):



При нагревании в кипящей воде синяя модификация переходит в розовую;

при прокаливании $\text{Co}(\text{OH})_2$ образуются серо-зелёные кристаллы оксида кобальта (II).

Процесс окисления

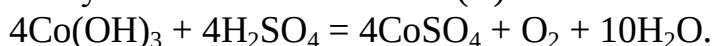


протекает гораздо медленнее, чем аналогичное превращение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

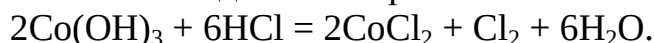
Однако в присутствии сильных окислителей в щелочной среде окисление гидроксида кобальта (II) в чёрно-бурый гидроксид кобальта (III) протекает быстро:



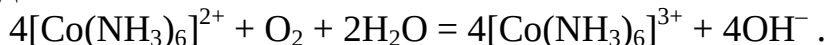
Катионы кобальта (III) – очень сильные окислители. Они способны окислять даже воду. Поэтому при действии на гидроксид кобальта (III) растворов кислородсодержащих кислот соли кобальта (III) не образуются, а выделяется кислород, и получают соли кобальта (II):



Из соляной кислоты Co^{+3} выделяет хлор:



Степень окисления +3 стабилизируется в многочисленных комплексных соединениях кобальта: например, ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в водных растворах достаточно устойчивы и воду не разлагают. Комплексные соединения кобальта +2 известны, но они менее устойчивы, чем комплексы кобальта +3. Например, амминокомплексы кобальта (II) легко окисляются даже молекулярным кислородом:



Применение кобальта

Кобальт используется в качестве добавок. Благодаря легированию кобальтом, улучшаются механические свойства, повышается жаропрочность и износоустойчивость стали. Её называют инструментальной. Сталь с такими характеристиками используют для изготовления резцов, сверл и других изделий.

Для изготовления быстрорежущего инструмента используют твердые сплавы с содержанием кобальта. Основной их компонент – карбид титана или вольфрама. Он спекается с порошком металлического кобальта, благодаря чему улучшается вязкость сплава и устойчивость к механическим воздействиям. За счет нанесения кобальтового сплава на поверхность деталей, повышается их устойчивость к износу даже при воздействии больших нагрузок. В такой способ срок службы стальной детали может быть увеличен в 4-8 раз.

Кобальт – это металл с качественными магнитными свойствами, которые сохраняются даже после неоднократного намагничивания. Основные требования к магнитам – устойчивость к размагничиванию, воздействию температур, вибрациям. Такие изделия должны поддаваться механической обработке. Например, при добавлении кобальта в сталь, магнитные свойства сплава сохраняются надолго, не зависимо от того, в каких условиях и при каких температурах она эксплуатируется. Сопротивления размагничиванию также увеличивается.

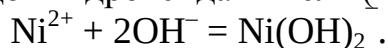
Магнитные сплавы на 50% состоят из данного металла. В их состав также входят ванадий или хром. Благодаря качественным магнитным свойствам кобальтовых сплавов, из них изготавливают элементы аппаратуры магнитной записи, сердечники электромоторов и трансформаторов. Также кобальт нашел свое применение в качестве катализатора.

Радиоактивный изотоп ^{60}Co — источник γ -излучений в технике и медицине ("кобальтовая пушка"). Соединения кобальта используются при получении стойких эмалей и красок, керамики и стекла, в производстве химических.

Никель

Электронная конфигурация невозбуждённого атома никеля выражается формулой $3d^8 4s^2$. Соединения никеля сходны с соединениями кобальта. Как и для кобальта, для никеля известны гидроксиды $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ и соответствующие им оксиды. Однако известен только один ряд солей никеля, в которых он находится в степени окисления +2. Водные растворы солей ни-

келя окрашены в зелёный цвет; при действии на них щелочей выпадает светло-зелёный осадок гидроксида никеля (II):

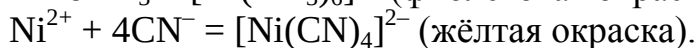
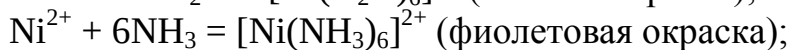
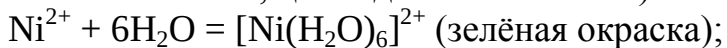


В отличие от гидроксидов железа (II) и кобальта (II), гидроксид никеля кислородом воздуха не окисляется. Однако действием сильных окислителей в щелочной среде на $\text{Ni}(\text{OH})_2$ можно получить гидроксид никеля (III) чёрно-бурого цвета:



Ионы Ni^{3+} обладают ещё более ярко выраженной окислительной активностью, чем ионы Co^{3+} . Таким образом, в ряду Fe – Co – Ni отчётливо прослеживается уменьшение устойчивости степени окисления +3, и усиление окислительной активности соединений железа, кобальта и никеля в этой степени окисления.

Ион Ni^{2+} – типичный комплексообразователь; известно большое число комплексных соединений никеля (II), окрашенных в характерные цвета (аквакомплексы, аммиокомплексы, цианидные комплексы):



Известны также галогенидные комплексы никеля и комплексы с органическими лигандами, например, диметилглиоксимом. Диметилглиоксим образует с ионами никеля осадок комплексного соединения красного цвета. Эта реакция применяется в аналитической химии для обнаружения и количественного определения никеля.

Применение никеля

Основная сфера применения никеля – металлургия. В ней он задействован в производстве высоколегированных нержавеющей сталей. Добавляя в расплав железа никель, металлурги получают прочные и пластичные сплавы, которые обладают повышенной коррозионной стойкостью и устойчивостью к высоким температурам. Стоит отметить, что никелевые сплавы сохраняют свои качества при многократном длительном нагревании. Благодаря этим свойствам нержавеющая и термостойкая никелевая сталь применяется:

- в пищевой и химической промышленности;
- в нефтехимической промышленности и строительстве; в медицине и фармацевтике;
- в авиа- и машиностроении;
- в изготовлении подводных кабелей;
- в изготовлении нагревательных элементов промышленного оборудования;
- в производстве постоянных магнитов;
- в производстве станков и специального оборудования;
- в изготовлении интерьерных элементов зданий;
- в мебельной промышленности;
- в изготовлении бытовых приборов и домашней утвари.

Благодаря своей пластичности и легкости в ковке из никеля получают очень тонкие изделия, например, полосы, ленты и листы из никеля. Также никель активно используют в производстве проволоки и прутков.

Марганец и его соединения

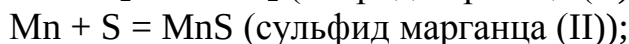
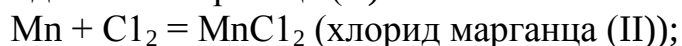
Mn - химический элемент с атомным номером 25, атомная масса - 54,9. Конфигурация двух внешних электронных слоев атома марганца - $3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Образует соединения в степенях окисления от +2 до +7, наиболее устойчивы степени окисления +2 и +7.

Химические свойства марганца

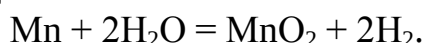
Марганец - активный металл.

Взаимодействие с неметаллами

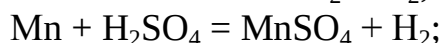
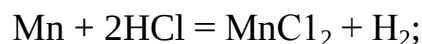
Образуются соединения марганца (II):



Взаимодействие с водой



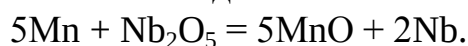
Взаимодействие с кислотами



Концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют марганец. Марганец растворяется в них лишь при нагревании:



Восстановление металлов из оксидов

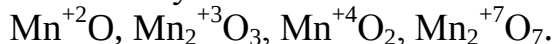


Применение

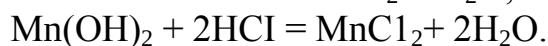
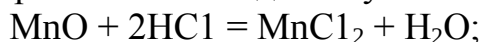
Используют как добавку к сталям для улучшения их механических и коррозионных свойств.

Оксиды и гидроксиды марганца

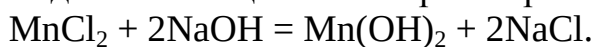
Наиболее устойчивыми являются



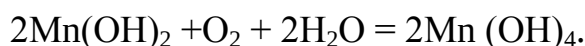
Оксид марганца (II) MnO и соответствующий гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ - вещества основного характера. Они взаимодействуют с кислотами:



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ получают действием щелочей на растворимые соли:



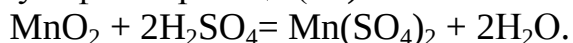
На воздухе окисляется:



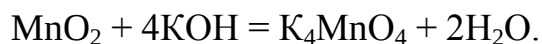
Данная реакция является *качественной* на катион Mn^{+2} .

Оксид марганца (IV) MnO_2 , или диоксид марганца, и гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ - амфотерные вещества.

При взаимодействии MnO_2 с серной кислотой образуется малоустойчивый сульфат марганца (IV):



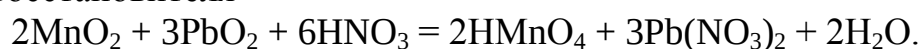
При сплавлении MnO_2 со щелочами протекает реакция с образованием манганитов (IV):



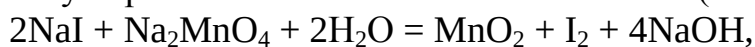
Оксид марганца (IV) может проявлять свойства как окислителя



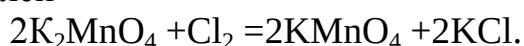
так и восстановителя



Манганаты могут проявлять свойства как окислителей (чаще)



так и восстановителей



Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 - маслянистая жидкость черно-зеленого цвета, выше 50°C разлагается с образованием кислорода и низших оксидов, при более высокой температуре взрывается:



Проявляет кислотные свойства. Реагирует с водой, образуя марганцовую кислоту:



Образуется только косвенным путем:



Марганцовая кислота - сильная кислота, очень неустойчивая, разлагается при температуре выше 3°C :



Соли марганцовой кислоты называются **перманганатами**.

Наиболее известной является соль перманганат калия KMnO_4 - темно-фиолетовое кристаллическое вещество, умеренно растворимое в воде. Растворы KMnO_4 имеют темно-малиновый цвет, а при больших концентрациях - фиолетовый, свойственный анионам MnO_4^- . Перманганат калия разлагается при нагревании:



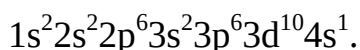
Перманганат калия - очень сильный окислитель. Степень восстановления марганца очень сильно зависит от *pH среды*.

Таким образом, в ряду оксидов и гидроксидов марганца с разными степенями окисления проявляется общая закономерность: основной характер оксидов и гидроксидов ослабевает, а кислотный - усиливается.

Медь и ее соединения

Медь (Cu) относится к d-элементам и расположена в IV группе периоди-

ческой таблицы Д.И. Менделеева. Электронная конфигурация атома меди в основном состоянии:



Наблюдается так называемый «проскок электрона» с 4s-подуровня на 3d-подуровень. Степени окисления +1 и +2.

Нахождение в природе:

CuFeS₂ - халькопирит (медный колчедан);

Cu₂S - медный блеск;

(CuOH)₂CO₃ - малахит;

2CuCO₃ · Cu(OH)₂ - азурит.

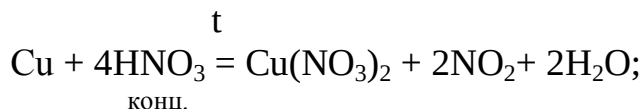
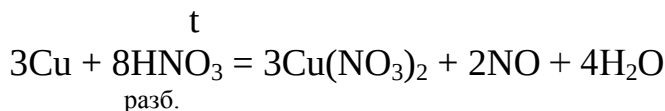
Физические свойства меди:

- Металл розового цвета;
- мягкий;
- ковкий;
- t = 1083 °C;
- хороший проводник электрического тока и тепла (второй после серебра).

Химические свойства меди:

Малоактивный металл:

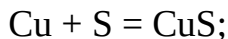
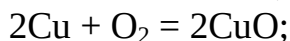
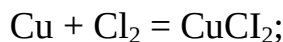
- с растворами кислот не реагирует (кроме азотной кислоты);
- с азотной кислотой:



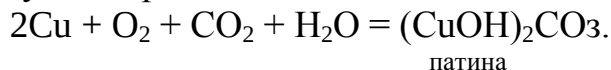
- с серной кислотой (концентрированной):



- с неметаллами:



- во влажном воздухе покрывается патиной:



В обычных условиях медь с кислородом не взаимодействует. Для протекания реакции между ними требуется нагрев.

Реакция с серой в зависимости от условий проведения может приводить к образованию как сульфида меди (I), так и сульфида меди (II).

В случае с йодом образуется йодид меди (I).

Не взаимодействует с водородом, азотом, углеродом и кремнием.

Соединения меди

Известны соединения меди со степенями окисления +1 и +2.

Степень окисления +1 склонна к диспропорционированию и стабильна лишь в нерастворимых соединениях типа CuI, CuCl, Cu₂O и т.д., а также в комплексных соединениях. Например, [Cu(NH₃)₂]Cl и [Cu(NH₃)₂]OH. Соединения меди в степени окисления +1 не имеют конкретной окраски. Так, оксид меди (I) в зависимости от размеров кристаллов может быть темно-красным (крупные кристаллы) и желтым (мелкие кристаллы), CuCl и CuI - белые.

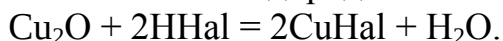
Оксид меди (I) – Cu₂O

В природе его можно встретить в виде минерала куприта. Относится к группе амфотерных оксидов (преобладают основные свойства).

Химические свойства

Cu₂O не реагирует с водой.

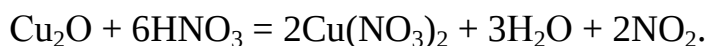
В реакции с разбавленными галогеноводородными кислотами:



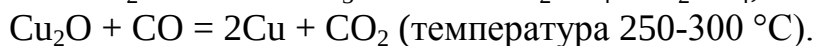
Реакция с разбавленной серной кислотой является диспропорционированием. То есть оксид меди (I) является и окислителем, и восстановителем одновременно:



Окисление:



Реакция восстановления до Cu гидросульфитом натрия или любыми другими типичными восстановителями:



Получение

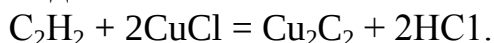


Соли меди (I)

Галогениды - белые кристаллические вещества, плохо растворимые в воде, но хорошо растворимые в избытке NH₃ и иных сильных комплексообразователях. Обратимо растворимы в соответствующих галогеноводородных кислотах:



Аммиачные растворы солей меди (I) могут взаимодействовать с ацетиленом, образуя ацетиленид меди:



Данная реакция используется для качественного обнаружения ацетилена.

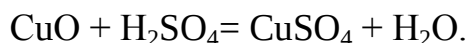
Ацетиленид меди (I) - красно-коричневые кристаллы. В сухом виде кристаллы детонируют при ударе или нагреве.

Оксид меди (II) CuO

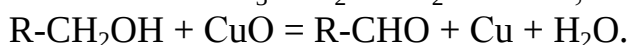
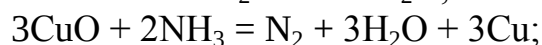
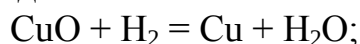
Кристаллы черного цвета. Относится к группе амфотерных оксидов (преобладают основные свойства).

Химические свойства

Реагирует с кислотами:

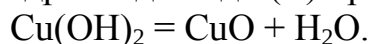


Восстанавливается до меди:

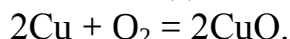


Получение

1) При прокаливании гидроксида меди (II) при 200 °С:



2) При окислении металлической меди на воздухе при 400- 500 °С:

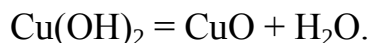


Гидроксид меди (II) Cu(OH)₂

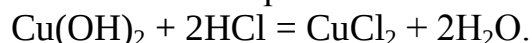
Вещество голубого цвета. Нерастворимое основание, проявляющее амфотерные свойства (преобладают основные свойства).

Химические свойства

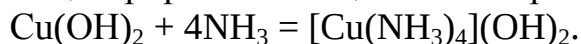
- При нагревании разлагается:



- Легко реагирует с кислотами с образованием солей:

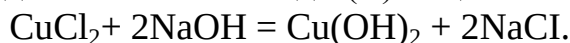


- Растворяется в концентрированных щелочах и в растворе аммиака:



Получение

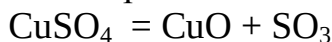
Обменное взаимодействие солей меди (II) и щелочи:



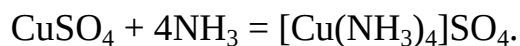
Соли меди (II)

Соли меди (II) известны для большинства анионов, кроме цианида и иодида, которые при взаимодействии с катионом Cu^{2+} образуют соединения меди (I), нерастворимые в воде.

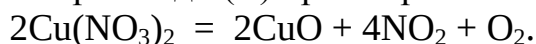
Наибольшее практическое значение имеет $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, называемый медным купоросом. Сухая соль имеет голубую окраску, однако при несильном нагревании (200 °С) она теряет кристаллизационную воду. Безводная соль белого цвета. При дальнейшем нагревании до 700 °С:



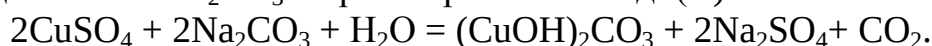
При взаимодействии сульфата меди (II) с аммиаком происходит реакция



Нитрат меди (II) при нагревании разлагается



Карбонат гидроксомеди (II) встречается в природе в виде минерала малахита, имеющего красивый изумрудно-зеленый цвет. Искусственно готовится действием Na_2CO_3 на растворы солей меди(II):



При нагревании легко разлагается:

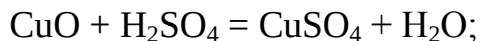


Получение меди

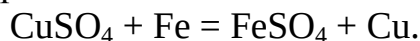
Основные способы получения меди в металлургии:

- гидрометаллургический;

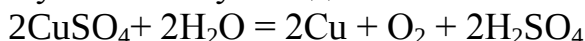
Основан на растворении медных минералов в разбавленных растворах серной кислоты:



из полученных растворов медь вытесняют металлическим железом:



- электролизом получают чистую медь:



Применение меди

Большая роль меди в технике обусловлена рядом ее ценных свойств. Свыше 50 % применяют в электротехнической промышленности. Высокие теплопроводность и сопротивление коррозии позволяют изготавливать из меди ответственные детали теплообменников, холодильников, вакуумных аппаратов и т.п. Около 30-40 % меди используют в виде различных сплавов (латуни, различные виды бронз). Медь как художественный материал используется с медного века (украшения, скульптура, утварь, посуда).

Некоторое количество меди (в виде солей) потребляется для приготовления минеральных пигментов, в качестве микроудобрений, катализаторов окислительных процессов, а также в кожевенной и меховой промышленности и при производстве искусственного шелка.

Медный купорос применяют при электролитическом получении меди, в сельском хозяйстве - для борьбы с вредителями и болезнями растений, для получения других соединений меди.

Цинк и его соединения

Цинк Zn находится в II Б группе IV-го периода. Электронная конфигурация валентных орбиталей атомов в основном состоянии - $3d^{10}4s^2$. Единственная степень окисления, равная +2.

Нахождение в природе:

Только в виде соединений.

ZnS - цинковая обманка;

ZnCO₃ - цинковый шпат.

Физические свойства цинка

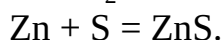
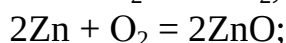
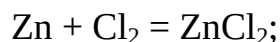
Голубовато-серебристый металл. При температуре 100-150 °С хорошо прокатывается в листы. При обычной температуре хрупкий, при $t > 200$ °С очень хрупкий.

$$t_{\text{пл.}} = 419,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Химические свойства цинка

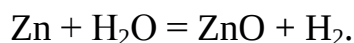
При обычной температуре на воздухе устойчив, т.к. покрыт тонким слоем оксида.

- Взаимодействует с неметаллами:



С водородом, азотом, углеродом, кремнием и бором цинк непосредственно не реагирует.

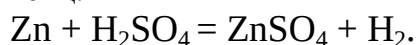
- С водой:



- С серной кислотой (концентрированной):

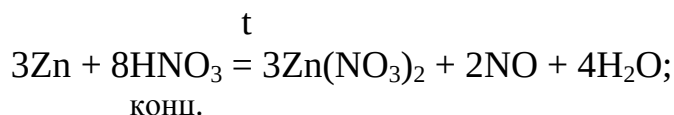


конц.

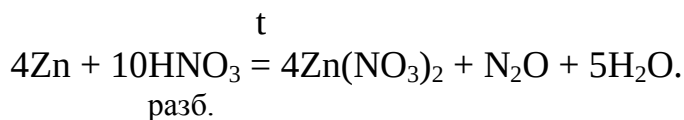


разб.

- С азотной кислотой:

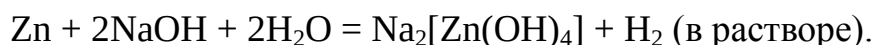
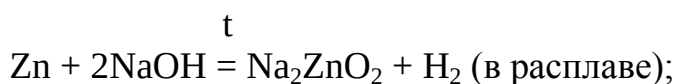


конц.

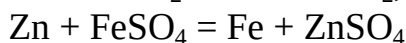
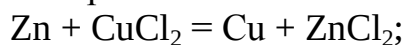


разб.

- Со щелочами:

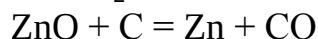
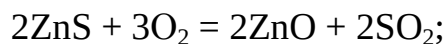


Также цинк восстанавливает менее активные металлы (правее него в ряду активности) из водных растворов их солей:



Получение цинка

Обжиг сульфидной руды с последующим восстановлением металла из оксида:



Применение цинка

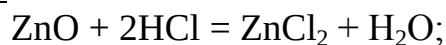
- Защитное покрытие железных листов и стальных изделий;
- Изготовление сплавов с медью (латунь), алюминием, никелем;
- Производство цинково-угольных гальванических элементов.

Соединения цинка

Оксид цинка ZnO и гидроксид цинка Zn(OH)_2 обладают ярко выраженными амфотерными свойствами.

Оксид цинка ZnO - белые кристаллы.

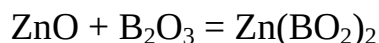
Химические свойства



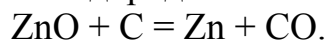
При сплавлении с основными оксидами образует цинкаты:



При взаимодействии с кислотными оксидами образует соли, в которых является катионом:

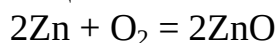


При температуре выше 1000°C восстанавливается до металлического цинка углеродом, угарным газом и водородом:



Получение

При горении металлического цинка:

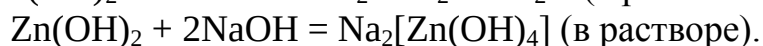
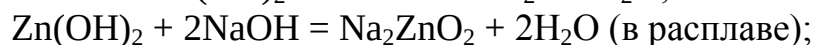
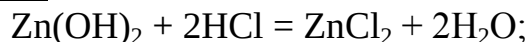


При термическом разложении солей:

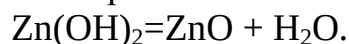


Гидроксид цинка Zn(OH)_2 - бесцветное кристаллическое аморфное вещество.

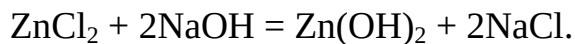
Химические свойства



При температуре выше 125°C разлагается:



Получается при взаимодействии солей цинка со щелочами:



В ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ отчётливо наблюдается усиление металлических свойств простых веществ.

Германий – вещество серебристо-белого цвета; по внешнему виду похож на металл, но имеет кристаллическую решётку типа алмаза (а не металлическую).

Олово полиморфно: выше $13,2^\circ\text{C}$ – это серебристо-белый металл (β -модификация олова, или белое олово); при охлаждении оно переходит в α -модификацию (серое олово) со структурой типа алмаза, представляющую со-

бой серый порошок. Свинец – тёмно-серый металл; имеет металлическую кристаллическую решётку.

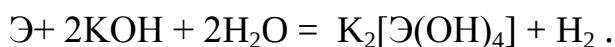
Изменение структуры простых веществ в ряду Ge – Sn – Pb соответствует изменению их физических свойств: германий и α -олово – полупроводники, а β -олово и свинец – металлы.

В соответствии с электронным строением валентного уровня атомов для германия, олова и свинца характерны чётные степени окисления (+2 и +4); для германия устойчива высшая степень окисления +4, для свинца – степень окисления +2.

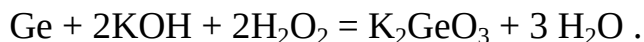
Оксид германия (IV) – GeO_2 – обладает преимущественно кислотными свойствами; ему соответствует германиевая кислота H_2GeO_3 . Оксиды и гидратные формы оксидов олова и свинца (II) и (IV) – амфотерные соединения.

SnO , PbO , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворяются в кислотах с образованием катионов Sn^{2+} и Pb^{2+} и в растворах щелочей – с образованием гидроксокомплексов, например, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$. При сплавлении оксидов и гидроксидов олова и свинца (II) со щелочами образуются станниты и плюмбиты (Na_2SnO_2 , Na_2PbO_2) – соли оловянистой и свинцовой кислот (H_2SnO_2 , H_2PbO_2). В водных растворах эти соли полностью гидролизуются, образуя соответствующие гидроксокомплексы.

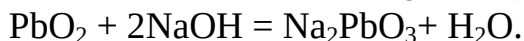
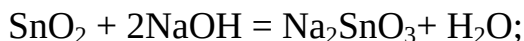
При нагревании Sn и Pb способны взаимодействовать с растворами щелочей:



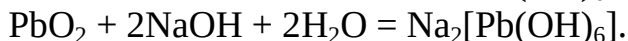
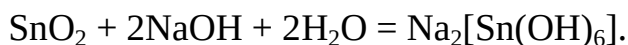
Германий растворяется в щелочах лишь в присутствии окислителей, например, H_2O_2 :



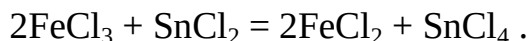
Гидратные формы оксидов SnO_2 и PbO_2 можно рассматривать как основания $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и $\text{Pb}(\text{OH})_4$ или соответствующие кислоты (в орто- или мета-форме) – оловянную и свинцовую H_4SnO_4 , H_4PbO_4 , H_2SnO_3 , H_2PbO_3 . Следует заметить, что эти формулы условны; на самом деле состав этих кислот неопределённый $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Соли оловянной и свинцовой кислот – станнаты и плюмбаты – образуются при сплавлении оксидов и гидроксидов олова и свинца (IV) со щелочами:



Обычно при этом получают производные от метаформы кислоты. При взаимодействии оксидов и гидроксидов олова и свинца (IV) с растворами щелочей образуются соответствующие гидроксокомплексы типа $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$:



Соли Sn^{2+} являются восстановителями и окисляются до соединений Sn^{+4} :



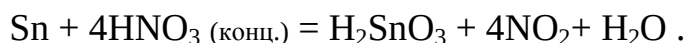
Напротив, соединения свинца (IV) в кислой среде являются сильными окислителями и восстанавливаются до солей свинца (II):



Различия в химической природе германия, олова и свинца особенно отчетливо проявляются в их отношении к азотной кислоте. При окислении азотной кислотой германий образует германиевую кислоту H_2GeO_3 :



Аналогичным образом реагирует олово при окислении концентрированной азотной кислотой:



В разбавленной HNO_3 олово ведёт себя как металл, т.е. образует соль – нитрат олова (II):



Свинец по отношению к HNO_3 любых концентраций ведёт себя как металл и образует при взаимодействии с нею соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Германий с разбавленными кислотами типа HCl и H_2SO_4 не взаимодействует; олово медленно растворяется в разбавленных растворах этих кислот с образованием солей Sn (II). При взаимодействии олова с концентрированной H_2SO_4 образуется $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$. Растворение свинца в разбавленных H_2SO_4 и HCl тормозится образованием малорастворимых продуктов реакции PbSO_4 и PbCl_2 .

Применение свинца

Свинец применяется в многочисленных химических источниках тока. Более 75% от всей доли выплавляемого вещества уходит на производство свинцовых аккумуляторов. Щелочные аккумуляторы, несмотря на большую легкость и надежность, вытеснить их не могут, поскольку свинцовые создают ток более высокого напряжения.

Свинец образует множество легкоплавких сплавов с висмутом, оловом, кадмием и так далее и все они применяются для получения электрических предохранителей.

Еще одно интересное применение металла – обмотка сверхпроводящего трансформатора. Свинец был одним из первых металлов, проявивших сверхпроводимость, причем при относительно высокой температуре – 7,17 К (для сравнения температура сверхпроводимости для цинка – 0,82 К).

20% от объема вещества свинец используется при производстве свинцовых оболочек для силовых кабелей при подводной и подземной укладке.

Свинец, а, вернее, его сплавы – баббиты, свинцовые бронзы, являются антифрикционными. Их повсеместно используют при производстве подшипников.

В химической промышленности металл используется при получении кислотоупорной аппаратуры, так как очень неохотно реагирует с кислотами и с очень небольшим их числом. По тем же причинам из него производят тру-

бы для перекачки кислот и сточную канализацию для лабораторий и химических предприятий.

Еще одно общеизвестное применение – припои. Сплав свинца и олова предоставляет универсальный материал для соединения всех остальных металлов, которые обычным способом не сплавляются.

Свинец металл хотя и мягкий, но относится к тяжелым, к тому же не просто тяжелым, а самым доступным в получении. А с этим связано одно из самых интересных его свойств, хотя и относительно недавно открытых – поглощение радиоактивного излучения, причем любой жесткости. Свинцовая защита применяется везде, где есть угроза повышения радиации – от рентгеновского кабинета до ядерного полигона.

Жесткое излучение обладает большей проникающей способностью, то есть, для защиты от него требуется более толстый слой материала. Однако свинец поглощает жесткое излучение даже лучше, чем мягкое: это связано с образованием электронно-позитронной пары вблизи массивного ядра. Слой свинца толщиной в 20 см способен защитить от любого известного науке излучения.

Применение олова

Олово в виде фольги (станиоль) востребовано в производстве конденсаторов, посуды, изделий искусства, органных труб.

Используется для легирования конструкционных титановых сплавов; для нанесения антикоррозионных покрытий на изделия из железа и иных металлов (лужение).

Сплав с цирконием обладает высокой тугоплавкостью и стойкостью к коррозии.

Оксид олова (II) — используется в качестве абразива при обработке оптических стекол.

Входит в состав материалов, применяющихся для изготовления аккумуляторов.

При производстве красок «под золото», красителей для шерсти.

Искусственные радиоизотопы олова применяются как источник γ -излучения в спектроскопических методах исследования в биологии, химии, материаловедении.

Двухлористое олово (оловянную соль) используют в аналитической химии, в текстильной индустрии для крашения, в химпроме для органического синтеза и производства полимеров, в нефтепереработке — для обесцвечивания масел, в стекольной отрасли — для обработки стекол.

Олово борфтористое применяется для изготовления жести, бронзы, других нужных промышленности сплавов; для лужения; ламинирования.